

Band 93.

Chemical Lib.

PERIODICAL RECEIVED  
Heft 1.

OCT 13 1915

UNIV. OF MICHIGAN  
LIBRARY.

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KUBNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann**  
in Göttingen

und **Richard Lorenz**  
in Frankfurt a. M.



Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 19. August 1915. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt).

	Seite
M. PLÜSS, Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen. Mit 11 Figuren im Text. (14. Juni 1915.) . . .	1
WILHELM PRANDTL u. W. VON BLOCHIN, Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. V. Mit 4 Figuren im Text. (23. Juni 1915.) . .	45
MEINHARD HASSELBLATT, Über den Schmelzpunkt „gepreßter“ Kristalle. Mit 2 Figuren im Text. (25. Juni 1915.) . . . . .	75
FR. FICHTER und EMIL BRUNNER: Über Berylliumnitrid. (10. Juni 1915.) .	84
RUD. WEGSCHEIDER, Über die Koexistenz von Phasen, welche verschiedenen Drucken unterworfen sind. (17. Juli 1915.) . . . . .	95

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

- N. L. BOWEN, Das ternäre System: Diopsid-Anortit-Albit. (14. Juli 1915.)  
HUGO DITZ u. FRIEDR. BARDACH, Neue Methode zur jodometrischen Bestimmung des Vanadins. Über das Verhalten des fünfwertigen und vierwertigen Vanadins zu den Halogenwasserstoffsäuren. (15. Juli 1915.)  
RUD. WEGSCHEIDER, Über die Koexistenz von Phasen, welche verschiedenen Drucken unterworfen sind. (17. Juli 1915.)  
L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULFN, Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden. II. (27. Juli 1915.)  
FR. MAWROW u. J. ZONEW, Über Chromhypophosphit. (31. Juli 1915.)  
FR. MAWROW u. M. NIKOLOW, Phosphormolybdänverbindungen. III. Komplexe Hypophosphorsomolybdänsemipentoxymolybdänsäuren und ihre Salze (31. Juli 1915.)  
M. ROZSA, Über den chemischen Aufbau der Kalisalzlagerungen im Tertiär des Oberelsaß. (2. August 1915.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



## Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen.

Von M. PLÜSS.

Mit 11 Figuren im Text.

### A. Einleitung.

#### I. Viskosität und Konstitution.

Die neueren Untersuchungen über Viskosität bezwecken zum größten Teil, Aufschlüsse über den Zusammenhang der inneren Reibung mit anderen physikalischen Daten oder mit der chemischen Konstitution der betreffenden Körper zu finden. Während man nach CLAUSIUS die Viskosität von Gasen und sehr verdünnten Lösungen in einfachster Weise aus Größen der kinetischen Gastheorie berechnen kann, sind für homogene Flüssigkeiten und konzentrierte Lösungen bisher keine allgemeinen Beziehungen gefunden worden.

Nach HENRY<sup>1</sup> nimmt in Lösungen die Viskosität mit abnehmendem Molekularradius zu.

A. E. DUNSTAN<sup>2</sup> und O. FAUST<sup>3</sup> kommen jedoch auf Grund zahlreicher Messungen an Flüssigkeitsgemischen zum Schluß, daß die Viskosität bei Assoziation größer, bei Zerfall der Komplexe kleiner wird. Bei Flüssigkeiten wächst im allgemeinen die Fluidität d. h. der reziproke Wert der Viskosität mit steigender Temperatur; nach BINGHAM und HARRISON<sup>4</sup> soll die Fluidität-Temperaturkurve für nicht assoziierte Flüssigkeiten linear verlaufen. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten und der bisher ermittelten Beziehungen der Viskosität zu anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften findet sich in SMILES-HERZOG<sup>5</sup>: „Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften“. Bezüglich der inneren

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **145**, 1415; *Phys. Chem. C. B. I.* (1908), 515.

<sup>2</sup> *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817; **87** (1905), 11; **91** (1907), 83; *Proc. Chem. Soc.* **23** (1907), 19.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **66** (1909), 1. 238; *C. B.* (1909), 1. 1686.

<sup>5</sup> Verlag von Th. Steinkopff, Leipzig u. Dresden 1914.

Reibung von Salzschnmelzen und der dabei angewandten Meßtechnik verweise ich auf die Arbeiten von R. LORENZ und H. KALMUS<sup>1</sup> sowie auf diejenige von GOODWIN und MAILEY.<sup>2</sup>

## II. Bisherige Viskositätsmessungen an Metallen.

### 1. Feste Metalle.

Die Viskosität fester Metalle scheint im Gegensatz zu Flüssigkeiten mit steigender Temperatur zuzunehmen. GUYE<sup>3</sup> und seine Schüler fanden nach der Torsionsmethode bei festen Metallen mit sinkender Temperatur Abnahme der Reibung: bei  $-196^{\circ}$  zeigten Gold und Magnesium wieder einen Anstieg der Viskosität, die anderen Metalle jedoch nicht.

KURNAKOW<sup>4</sup> und seine Mitarbeiter erhielten nach der „Fließdruckmethode“ von TROUTON die Reibungskoeffizienten von acht plastischen Metallen; ihre Ergebnisse bilden eine Bestätigung von MAXWELLS Theorie der Viskosität und Elastizität fester Körper.

### 2. Flüssige Metalle.

Die soeben skizzierten Ergebnisse machten es neuerdings wünschenswert, auch die Viskosität flüssiger Metalle zu studieren, um so mehr, als bisher nur sehr wenige Eigenschaften der Metallschnmelzen wie die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit und auch diese nur lückenhaft bekannt waren.

F. KOCH<sup>5</sup> stellte 1881—83 sehr sorgfältige Versuche über die innere Reibung von Quecksilber an, die sich auf das Temperaturintervall von  $-21.4^{\circ}$  bis  $+340.1^{\circ}$  erstrecken. Die von ihm empirisch gefundene Formel für die Viskosität des Quecksilbers als Funktion der Temperatur wurde 1895 durch E. v. SCHWEIDLER<sup>6</sup> etwas modifiziert; beide Formeln sind Gleichungen dritten Grades. SCHWEIDLERS Versuche beziehen sich jedoch nur auf Temperaturen von  $0^{\circ}$ — $40^{\circ}$ ; seine Viskositätskurve fällt mit steigender Temperatur etwas weniger als diejenige von KOCH. Einzelne Werte der inneren Rei-

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 59 (1907), 244.

<sup>2</sup> Physical Review 25 (1907), 469; 26 (1908), 28.

<sup>3</sup> GUYE und MINTZ, Arch. sc. phys. et nat. Genève [4] 26 (1908), 136. GUYE und FREDERICKCZ, Compt. rend. 149 (1909), 1066; GUYE und BERCHT, Arch. sc. phys. et nat. Genève 33, 355; 34, 535; 35, 382.

<sup>4</sup> Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik (1914).

<sup>5</sup> Wied. Ann. 14 (1881), 1; 19 (1883), 857.

<sup>6</sup> Wiener Akad. Ber. [2a] 104 (1895), 273.



bung von Quecksilber wurden ferner von WARBURG<sup>1</sup>, UMANI<sup>2</sup>, VILLARI<sup>3</sup>, WEST<sup>4</sup> und T. H. SCHMIDT<sup>5</sup> bestimmt. Die meisten der genannten Forscher bedienten sich der Durchflußmethode von POISEUILLE-HAGENBACH<sup>6</sup>.

Auf indirektem Wege bestimmte CH. E. FAWSITT<sup>7</sup> die Viskosität von Quecksilber bei vier Temperaturen zwischen 65 und 216°. Seine Werte stimmen mit denjenigen von KOCH bis zu 133° auf 0—1% überein, während der Wert für 216° um 6% höher liegt als der betreffende Kurvenpunkt von KOCH.

FAWSITT war der erste, der auch andere flüssige Metalle als Quecksilber auf ihre Viskosität untersuchte. Er ließ kleine Scheiben aus Eisen, Platin oder Chamotte an einem etwa 1 m langen, feinen Draht in der Schmelze schwingen und bestimmte deren Viskosität aus der Oszillationsdauer. Der Apparat wurde zuerst mit drei Flüssigkeiten von großer Dichte und bekannter Viskosität geeicht und dann der Versuch in der Metallschmelze mehrmals wiederholt. So gelang es FAWSITT, die innere Reibung von geschmolzenem Zinn, Blei und Wismut festzustellen, während Versuche mit Kadmium, Zink und Kupfer mißlangen. Die Viskositätsmessung an Metallschmelzen ist nach FAWSITT „rather a difficult problem“, da die geringste Oxydation der Oberfläche das Ergebnis beträchtlich erhöht; er gibt daher nur die tiefsten der gefundenen Werte an und mißt ihnen eine Genauigkeit von  $\pm 2\%$  bei.

FAWSITT untersuchte überdies Gemische von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei korrespondierenden Temperaturen (30° über dem jeweiligen Schmelzpunkt des Gemisches) und fand dabei für die eutektische Zusammensetzung ein Maximum der Viskosität. Die Dichte der untersuchten Substanzen wurde aus dem Gewichtsverlust eines in die Schmelze getauchten Platinkörpers berechnet.

### III. Gründe für die Durchflußmethode.

Aus der Arbeit von FAWSITT geht hervor, daß die von ihm angewandte Methode große experimentelle Schwierigkeiten bietet und an Genauigkeit der Durchflußmethode prinzipiell nachsteht.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 140 (1870), 367.

<sup>2</sup> *Cim.* [4] 3 (1896), 151.

<sup>3</sup> *Ber.* 9 (1876), 1127.

<sup>4</sup> *Proc. R. Soc.* 86a, 25, London.

<sup>5</sup> *Wied. Ann.* (1882), 683.

<sup>6</sup> *Pogg. Ann.* 109 (1860), 385.

<sup>7</sup> *Proc. Chem. Soc.* 24 (1908), 146; *Journ. Chem. Soc.* 93 (1908), 1299; *C. B.* II. (1908), 1760; *Proc. Roy. Soc.*, London 80 A. 290.

1. Während letztere auch absolute Bestimmungen erlaubt, können mit schwingenden Scheiben nur relative Messungen gemacht werden; für absolute müßten die Materialkonstanten des Drahtes und der Scheibe, ihre Dimensionen sowie diejenigen des Gefäßes bekannt sein. Auch dann würde sich die Berechnung der Viskosität auf hydrodynamischer Grundlage äußerst kompliziert und unsicher gestalten, da wegen der Kleinheit des Schmelzgefäßes große Korrekturen nötig wären, deren „Gewicht“ nicht sicher zu bewerten ist.

2. Bei der Durchflußmethode ist prinzipiell eine sehr hohe Genauigkeit möglich, weil alle Korrekturen durch die Theorie streng begründet sind. Ihre Bedeutung ist leicht zu übersehen und in der Praxis, namentlich durch THORPE<sup>1</sup> genau ausgewertet worden.

3. Die Oxydation der Schmelze wirkt bei der Methode von FAWSITT äußerst störend; er verwendete daher eine Schutzschicht aus Harz oder leichtschmelzenden Salzen, deren Einfluß auf das Schwingungsdekrement schwerlich genau zu bestimmen war.

Bei der Durchflußmethode ließ sich durch Einleiten von Wasserstoff die Oxydation in der Kapillare leichter verhindern, während die Beschaffenheit der Oberfläche im weiteren Gefäß keine Bedeutung hat.

Dagegen setzt die Durchflußmethode Anwendung eines Thermostaten voraus, der erlaubt, den ganzen Kapillarapparat auf konstante Temperatur zu erhitzen. Diese Bedingung konnte durch Konstruktion eines eigens zu diesem Zweck dienenden Thermostaten leicht erfüllt werden; aus den obigen Gründen wurde deshalb der Durchflußmethode der Vorzug gegeben.

#### IV. Das Ziel der vorliegenden Arbeit

war ein mehrfaches; es bestand in folgendem:

1. Viskositätsmessungen an reinstem „Kahlbaum“-Quecksilber anzustellen, die Art der Temperaturabhängigkeit zu prüfen und mit der Kurve von KOCH zu vergleichen.
2. Die innere Reibung einiger geschmolzener Metalle, sowie deren Temperaturabhängigkeit zu bestimmen.
3. Die Viskosität einiger Legierungsreihen zu messen und, wenn möglich, Beziehungen zwischen der inneren Reibung und dem Zustandsdiagramm zu finden.

<sup>1</sup> *Phil. Trans. [A]* 185 (1894), 397.



Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Basel durchgeführt. Dem Vorsteher desselben, Herrn Prof. A. L. BERNOULLI, der mir die Anregung dazu gab und der Arbeit stets großes Interesse bewies, möchte ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

## B. Methode.

### I. Apparatur.

#### 1. Der Kapillarapparat.

Da bei der Durchflußmethode die genauesten Resultate zu erwarten waren, wurde diese für Metallschmelzen ausgearbeitet und zunächst ein Kapillarapparat aus schwer schmelzbarem Glas von geeigneten Dimensionen ausprobiert. LORENZ und KALMUS<sup>1</sup> bestimmten 1907 die Viskosität sehr zähflüssiger Salzschnmelzen mit Hilfe eines gläsernen Apparates. An eine wagrechte, sehr enge Kapillare schloß sich ein kugelförmiges Gefäß, das oben eine etwas weitere mit einer Marke versehene Röhre trug. Diese wurde an die Luftpumpe angeschlossen, der Apparat evakuiert und dann in die Schmelze getaucht, so daß der äußere Luftdruck die Schmelze durch die Kapillare in das Gefäß trieb. Die Zeit vom Eintauchen bis zur Erreichung der Marke wurde abgelesen und daraus die Viskosität der Schmelze bestimmt. Für die leicht oxydierbaren Metallschmelzen eignete sich diese Anordnung jedoch nicht; wegen ihrer großen Dichten war es außerdem nicht nötig, Überdruck anzuwenden, wenn mit senkrechten Kapillaren gearbeitet wurde.

Nach einigen Versuchen wurden Kapillarapparate mit folgenden Abmessungen verwendet: Ein etwa 5 mm weites Glasrohr trug eine kugelförmige Erweiterung und ober- und unterhalb derselben je eine Marke. Etwa 1 cm unter der unteren Marke ging das Röhrchen in eine 20 cm lange Kapillare über. Das Volum der Kugel zwischen beiden Marken betrug 5—6 ccm, der Radius der Kapillare 0.015 bis 0.02 cm. Bei den Versuchen mit Quecksilber wurde die Kapillare mittels eines durchbohrten Gummistopfens in ein Fläschchen von etwa 20 ccm Inhalt eingesetzt, das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war. Während des Versuches betrug die mittlere Niveaudifferenz des Quecksilbers im Kapillarapparat und im Fläschchen etwa 21 cm; es floß also unter einem Druck von  $2.7 \cdot 10^5$ — $2.8 \cdot 10^5$  dyn

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 245.

aus. Bei Versuchen mit Metallschmelzen wurde das Fläschchen durch einen oben offenen Porzellantiegel ersetzt und die Kapillare mit etwa 1 mm hohen Glasfüßchen versehen, die den Boden des Tiegels berührten. Da Zinn und andere Metalle durch Spiegelbildung an den Röhrenwänden die optische Ablesung der Durchflußzeit

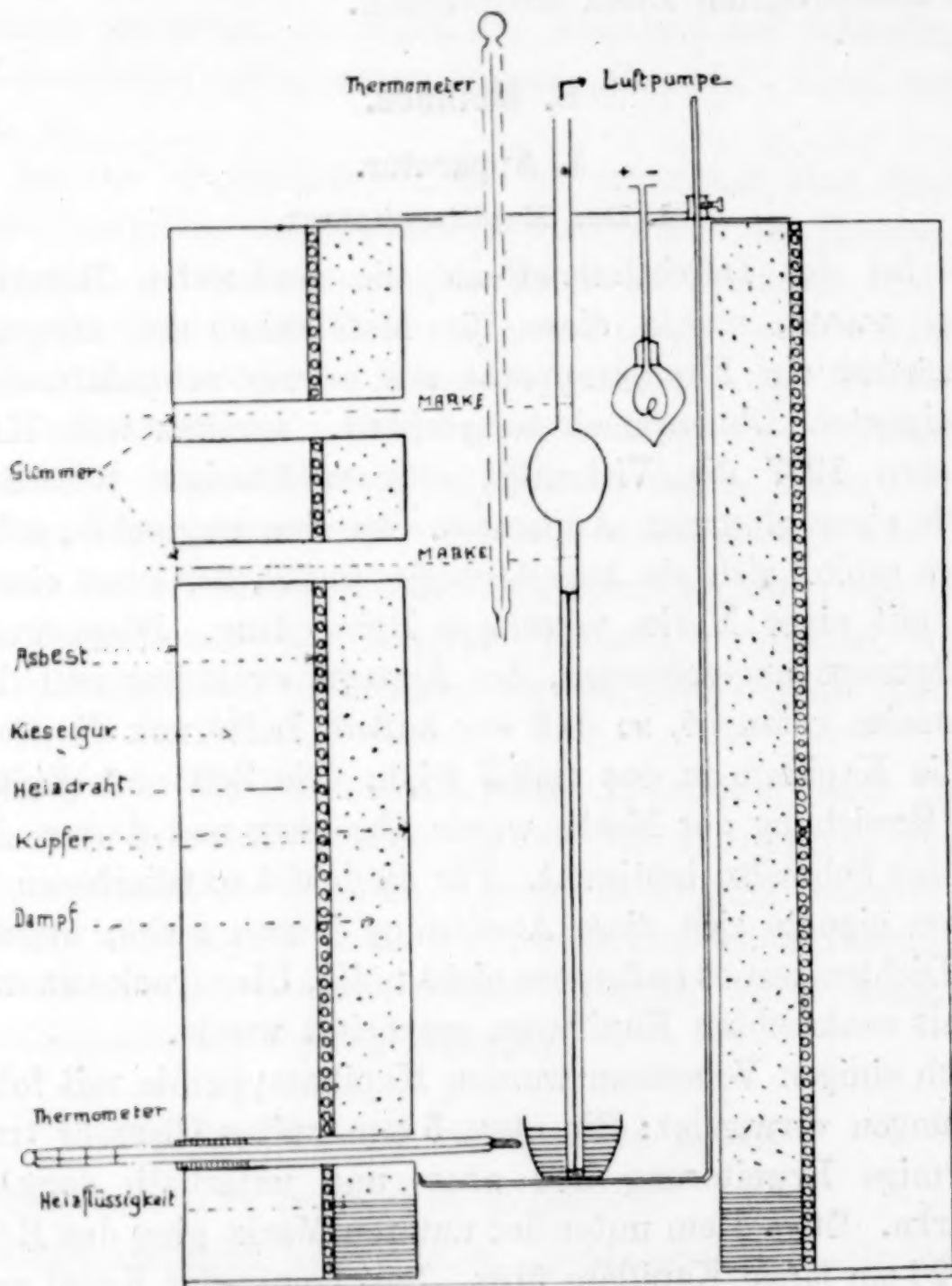


Fig. 1.

erschwert, wurde der obere Teil des Apparates etwas abgeändert, um die Zeit auf elektrischem Wege bestimmen zu können. Das Röhrchen erhielt etwa 1 cm über der oberen Marke eine Erweiterung mit einem seitlichen Ansatz (Fig. 2). Mit Hilfe eines Stopfens aus Speckstein wurden in die Erweiterung zwei Nickeldrähte isoliert eingekittet; der eine reichte bis zur oberen Marke, während der andere bei der unteren endete. Der erste Draht wurde mit einem



Voltmeter und dem positiven Pol einer Batterie, der zweite mit einer elektrischen Glocke und demselben Pol verbunden, während ein dritter, in die Schmelze im Tiegel getauchter Draht zum negativen Pol führte. Wurde die Luftpumpe an das seitliche Ansatzrohr angeschlossen, so schaltete die in den Kapillarapparat hinaufgesogene Schmelze den Strom nacheinander in beiden Stromzweigen ein, und beim Zurückfließen zeigte das Zurückgehen des Voltmeters und das Verstummen der Glocke an, daß die Metalloberfläche je eine der Marken passiert hatte.

Wie ich später sah, haben GOODWIN und MAILEY<sup>1</sup>, die mit Platin-kapillaren arbeiteten, eine ähnliche Anordnung benutzt; statt Voltmeter und Glocke verwendeten sie ein Telephon mit Induktorium zur Zeitbestimmung.

Bei Metallschmelzen hatte die elektrische Methode den Nachteil, daß selten mehrere Versuche nacheinander gelangen, da in der Kugel zurückbleibende Spuren von Metall die Isolation zwischen beiden Drähten vernichteten. Statt des längeren Nickeldrahtes wurde versuchsweise ein feiner Platinstift unterhalb der Kugel eingeschmolzen, dadurch bildeten sich jedoch Wirbel beim Ausfließen der Schmelze. Deshalb wurde, wenn immer möglich, die Durchflußzeit optisch abgelesen.

## 2. Der Thermostat.

Die Versuche mit Quecksilber bei 0° wurden in einem Gemisch von Eis und Wasser vorgenommen; weitere Versuche in einem Wasserbad von Zimmertemperatur. Bei Versuchen mit Metallschmelzen und mit Quecksilber von über 20° wurde ein nach Angaben von Herrn Prof. BERNOULLI zu diesem Zweck konstruierter Thermostat benutzt (Fig. 1). Er bestand aus einem 40 cm hohen kupfernen Dampfkessel in Form eines Hohlzylinders, der oben zwei

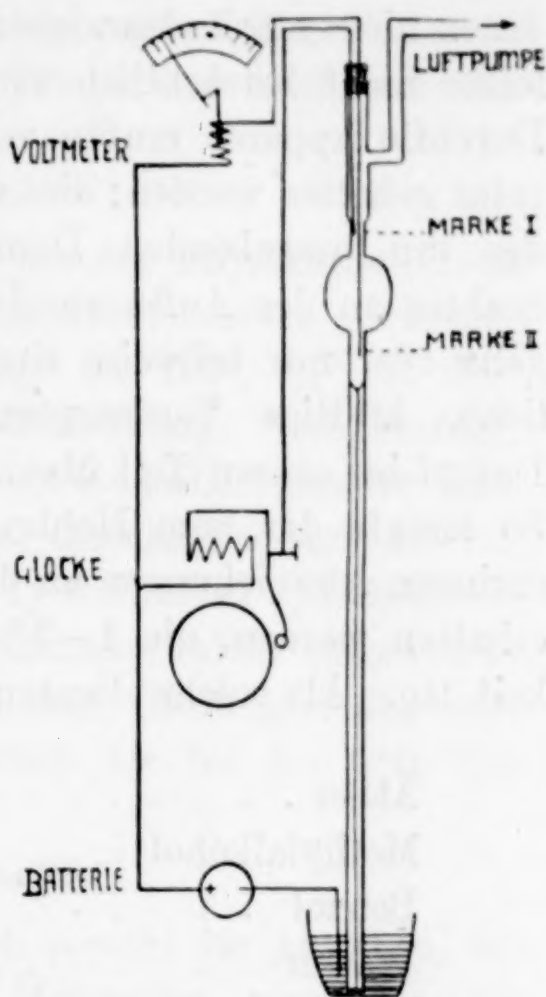


Fig. 2.

<sup>1</sup> *Phys. Rev.* **26** (1908), 28.

Öffnungen für Kühler und Thermometer trug. Der Kessel wurde etwa 2 cm hoch mit Heizflüssigkeit gefüllt. Der äußere Durchmesser des Kessels betrug 17 cm, der innere 11 cm. Diese Abmessungen waren bedingt durch die Dimensionen des Kapillarapparates, von denen nicht stark abgewichen werden durfte, wenn sich die Versuchsfehler nicht beträchtlich vergrößern sollten. Der etwa 25 cm lange Durchflußapparat mußte von unten bis oben auf gleicher Temperatur gehalten werden; dies wurde erreicht durch elektrische Heizung des ihn umgebenden Dampfkessels. Die Windungen des Heizdrahtes an der Außenwand des Kessels waren so abgeteilt, daß er ganz oder nur teilweise eingeschaltet werden konnte. Dies ermöglichte kräftige Verdampfung der Heizflüssigkeit, ohne daß der Dampf im oberen Teil überhitzt wurde, oder sich zu stark abkühlte. So konnte der vom Hohlzylinder eingeschlossene Luftraum — bei geringen Abweichungen an den Enden — auf konstanter Temperatur erhalten werden, die 1–2° unter dem Siedepunkt der Heizflüssigkeit lag. Als solche dienten:

	Siedepunkt <sup>1</sup>
Äther . . . . .	34.9°
Methylalkohol . . . . .	66°
Benzol . . . . .	79.3°
Wasser . . . . .	100°
Xylol . . . . .	136°
Anilin . . . . .	183°
Toluidin . . . . .	198.5°
Chinolin . . . . .	237°
Amylbenzoat . . . . .	260.7°
Diphenylamin . . . . .	302°
Anthrazen . . . . .	351°.

Die Siedetemperatur des Diphenylamins konnte bei maximaler Belastung des Heizdrahtes mit 20 Amp. leicht erreicht werden; Anthrazen wurde durch Zuhilfenahme eines ringförmigen Gasbrenners zu starker Verdampfung gebracht.

Für Temperaturen über 350° wurden Versuche mit „Heraeus“-öfen von 30 und 60 cm Länge gemacht; bei beiden fiel jedoch die Temperatur von der Mitte nach den Enden zu stark ab, so daß nur ein wahrscheinlicher Mittelwert berechnet werden konnte. Beim „Heraeus“-ofen mußte ferner die Durchflußzeit elektrisch bestimmt

<sup>1</sup> LANDOLT und BÖRNSTEIN, Phys.-Ch. Tabellen.



werden, während beim Dampfthermostaten zwei Öffnungen in der Höhe der Marken sowie eine Glühlampe im Innern optische Ablesungen gestatteten. Diese Nachteile des „Heraeus“-ofens beeinträchtigten die Genauigkeit und führten zur Wahl solcher Legierungen, deren Schmelzpunkt unter  $350^{\circ}$  lag, so daß ihre Viskosität im Dampfthermostaten mit konstanter Temperatur bestimmt werden konnte.

### 3. Thermometer.

Für Temperaturen bis  $360^{\circ}$  wurden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichte Quecksilberthermometer verwendet und zwar mit Einteilung in  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{20}^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$ ,  $\frac{1}{5}^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ , darüber mit  $\frac{1}{2}$  Gradeinteilung und Stickstofffüllung. Temperaturen über  $360^{\circ}$  wurden mit einem Platinwiderstandsthermometer nach „Heraeus“ bestimmt. An Stelle des bei Quecksilber verwendeten, wagrecht stehenden Thermometers (Fig. 1) wurde bei späteren Versuchen ein zweites Thermometer in die Schmelze selbst eingetaucht. Die Temperatur konnte durch die seitlichen Öffnungen abgelesen und dadurch noch genauer bestimmt werden als bei der ursprünglichen Anordnung.

## II. Gang des Versuches.

Der beschriebene Apparat eignet sich sowohl für absolute, wie für relative Bestimmungen. Absolute Messungen wurden neben relativen an Quecksilber und Zinn durchgeführt, während experimentelle Schwierigkeiten geboten, sich für weitere Metalle und Legierungen auf die gleich genauen, relativen Bestimmungen zu beschränken.

### 1. Absolute Bestimmungen.

#### a) Eichung des Apparates.

Der mit Salpetersäure, Wasser und Alkohol gereinigte und gut getrocknete Kapillarapparat wurde zunächst geeicht. Das Volum der Kugel und der Radius der Kapillare wurden durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt.

Beispiel:

#### 1. Volum der Kugel von Kapillare A:

Gefunden: 68.8219 g Hg von  $16^{\circ}$   
 68.9389 g Hg von  $16^{\circ}$   
 68.8131 g Hg von  $16^{\circ}$

Mittelwert: 68.8679 g Hg von  $16^{\circ}$

Spez. Gewicht von Hg von  $16^{\circ} = 13.55604$

Volum der Kugel = 5.655 ccm

2. Radius von Kapillare *A*:

Gefunden:	0.1539	g Hg von 16°
	0.1538	g Hg von 16°
	0.1541	g Hg von 16°
	0.1537	g Hg von 16°

Mittelwert: 0.15387 g Hg von 16°

$$r = \sqrt{\frac{0.15387}{\pi \cdot l \cdot s}} = 0.014933 \text{ cm},$$

wobei *l* = Länge der Kapillare

*s* = Spez. Gewicht des Hg von 16°.

Die Länge der Kapillare und ebenso die Niveaudifferenz im Röhrchen und im Tiegel vor und nach dem Durchfließen wurden mit dem Kathetometer gemessen.

Beispiel:

Länge der Kapillare <i>A</i> . . . . .	19.116	cm
Druckhöhe <i>h</i> vor dem Durchfließen . . . . .	24.4	cm
Druckhöhe <i>h</i> nach dem Durchfließen . . . . .	18.9	cm
Mittlere Druckhöhe . . . . .	21.65	cm

## b) Zeitbestimmung.

Der kalibrierte und nochmals gereinigte Apparat wurde zur Kontrolle einer Viskositätsmessung von Quecksilber bei Zimmertemperatur unterzogen, deren Ergebnis mit den im Intervall von 16—20° zahlreich vorliegenden Angaben der oben genannten Forscher auf 0.2—0.8% übereinstimmte. Abweichungen ließen sich stets auf minimale Fehler — Resttröpfchen — bei der schwierigen Radiusbestimmung zurückführen und konnten durch deren Korrektur beseitigt werden.

Für die Quecksilberbestimmungen bei 0° wurde die Kapillare nebst einem zweiten Röhrchen zum Ausgleich des Luftdrucks wasserdicht in das Quecksilberfläschchen eingesetzt und 1—2 Stunden in Eiswasser gestellt. Für Messungen bei höheren Temperaturen wurde das Metall im Innern des Thermostaten mit diesem zugleich erhitzt, nach dem Schmelzen die Kapillare eingetaucht und der ganze Apparat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Quecksilberkugel des Thermometers befand sich neben dem oberen Ende der Kapillare; ein zweites neben oder in dem Tiegel endigendes Thermometer diente zur Kontrolle.

Auf den Metallschmelzen bildete sich trotz Einleitens von CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> in den Thermostaten zeitweilig eine Oxydhaut. Um die Fehlerquelle auszuschließen, wurde während des Einsenkens der



Kapillare ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die letztere geleitet, um das Eindringen von Oxydpartikelchen zu verhindern, und sodann der Apparat bis zur Evakuation unter schwachem Überdruck gelassen. War die Temperaturkonstanz erreicht, so wurde mit der Luftpumpe das flüssige Metall in die Kugel gesogen bis 2 cm über die obere Marke. Während es unter Atmosphärendruck wieder ausfloß, wurde mit Hilfe einer Stoppuhr der Durchgang des Meniskus durch die Marken auf  $\frac{1}{5}$  sek. genau bestimmt. Die ganze Durchflußzeit betrug 100—300 sek.

Jeder Versuch wurde bei derselben Temperatur mindestens dreimal wiederholt; die einzelnen Zeitablesungen stimmten für Quecksilber auf  $\pm 2$  Zehntelsekunden überein, z. B.:

Kapillare A.	Quecksilber von 18.2°		18.6°
	Abgelesen:	280.8 sek.	281.0 sek.
	„	281.6 „	281.0 „
	„	281.6 „	281.0 „
	„	281.6 „	281.0 „
	Mittelwert:	281.4 sek.	281.0 sek.

Kapillare C.	Quecksilber von 180°		262°
	Abgelesen:	176.0 sek.	168.0 sek.
	„	176.2 „	168.0 „
	„	176.2 „	167.8 „
	„	176.2 „	167.8 „
	Mittelwert:	176.15 sek.	167.9 sek.

Somit betrugen die Abweichungen vom Mittelwert höchstens 5 pro Mille. Außerdem zeigt der Vergleich der Versuche mit Quecksilber von 18.2° und 18.6°, wie genau der Temperaturkoeffizient der Viskosität sich auch bei kleinen Temperaturdifferenzen ermitteln läßt.

Auch beim Zinn war die Übereinstimmung der Durchflußzeiten bei gleicher Temperatur durchaus befriedigend, z. B. Durchflußzeiten für Zinn bei 296°:

Abgelesen:	156.2 sek.
„	155.2 „
„	156.4 „
Mittelwert:	155.66 sek.

## 2. Relative Bestimmungen.

Versuche mit Wismut und Blei zeigten anfangs bei Wiederholung ganz unstetige, im allgemeinen wachsende Resultate. Die Kapillare verstopfte sich oft schon beim ersten Durchfließen. Da sorgfältig gereinigte Apparate zur Anwendung kamen, mußte die Verunreinigung auf Oxydation der Metallschmelzen beruhen. Ein-

leitung von Wasserstoff verringerte den Fehler zwar, hob ihn aber nicht ganz auf, so daß die Kapillaren trotzdem nach wenigen Versuchen unbrauchbar wurden. Deshalb wurde von der sehr zeitraubenden Ausmessung der Radien abgesehen und die geplanten absoluten Bestimmungen durch relative von derselben relativen Genauigkeit ersetzt. Volum und Länge der Kapillaren wurden gemessen und dann die Durchflußzeit für Quecksilber bestimmt bei Temperaturen, bei welchen die Viskosität des letzteren bekannt war. Dann wurde die Durchflußzeit des zu untersuchenden Metalls im Thermostaten ermittelt. Zur möglichsten Verhinderung der Oxydation wurde zwischen zwei Zeitmessungen jeweils wieder Wasserstoff eingeleitet. Hierdurch gelang es, hinreichend konstante Resultate zu erzielen, z. B. Durchflußzeit für Wismut von  $263^{\circ}$ :

Abgelesen:	180.0 sek.
„	181.0 „
„	180.2 „
Mittelwert:	180.4 sek.

Stiegen die Resultate trotz konstanter Temperatur langsam an, so zeigte sich stets Spiegelbildung an den Kapillarwänden, und deshalb wurde in solchen Fällen jeweils der erste, niedrigste Wert als richtig angenommen. Die Durchflußzeit für Wismut von  $361^{\circ}$  betrug z. B. in Kapillare *k*:

Abgelesen:	116.2 sek.
„	117.6 „
„	120.0 „
Mittelwert:	116.9 sek.

Der kleinsten Durchflußzeit (116.2 sek.) entspricht die Viskosität  $0.014685 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ ; die aus dem Mittelwert der beiden ersten Zeiten berechnete Viskosität ist 0.01478. Mit Kapillare *j* wurde die innere Reibung von Wismut bei  $361^{\circ}$  bestimmt zu  $0.014680 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ ; folglich ist es gerechtfertigt, nur die erste Zeitmessung in Kapillare *k* in Betracht zu ziehen.

Bei den relativen Bestimmungen an reinen Metallen wurden mit Ausnahme von zwei Versuchen so enge Kapillaren verwendet, daß die Ausflußzeit ungefähr 100 sek. betrug. Die Viskosität von Zinn bei  $280^{\circ}$ , sowie von Wismut bei  $288^{\circ}$  wurde mit weiteren Röhrchen bestimmt (Zeit: Sn = 41 sek. und Bi = 32.5 sek.); die Resultate zeigen jedoch keinerlei Abweichung von den übrigen Beobachtungen bei entsprechender Temperatur (s. Tabelle 2 u. 3 sowie S. 19 u. 43).



Die Messungen an Legierungen wurden daher aus später anzuführenden Gründen in der Regel mit relativ weiteren Kapillaren vorgenommen.

### III. Meßgenauigkeit.

#### 1. Fehlerquellen und Korrekturen.

a) Da die Beschaffenheit des Kapillarapparates in erster Linie Anlaß zu Fehlern geben kann, wurde zuerst durch Versuche mit Wasser, Benzol und gewöhnlichem Quecksilber eine für den gewünschten Zweck geeignete Form ermittelt. Von großem Einfluß auf die Regelmäßigkeit des Ausfließens ist die Verschmelzung der Kapillare mit dem Kugelrohr. Wenn keine Wirbel auftreten sollen, muß die innere Röhrenwand allmählich in die Kapillare übergehen; dabei muß der Ansatz der Kapillare jedoch gut bestimmbar sein. Hatte beim Ausschmelzen eine auch nur mit der Lupe sichtbare Kontraktion der Kapillare stattgefunden, so war diese unbrauchbar. Der Durchmesser der Kapillare muß in ihrer ganzen Länge konstant sein.

b) Nach KOHLRAUSCH<sup>1</sup> ist bei absoluten Messungen von der Druckhöhe  $h$  noch ein Korrektionsglied in Abzug zu bringen, wenn der Abstand der beiden Marken nicht sehr klein ist im Vergleich zur ganzen Druckhöhe. Die obere Kugelhälfte entleert sich nämlich des größeren Druckes wegen etwas rascher als die untere; so daß das arithmetische Mittel der Druckhöhen zu Anfang und zu Ende des Versuchs etwas größer ist als das zeitliche Mittel der wirklichen Höhen. Das Korrektionsglied  $-\frac{1}{20} \frac{r^2}{h}$ , wobei  $r$  = Kugelradius, betrug jedoch höchstens 0.1 % und wurde deshalb weggelassen.

c) Die übliche Formel zur Berechnung der Viskosität von POISEUILLE lautet:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 z}{8 v l},$$

wenn  $p$  = Druck der Flüssigkeit  
 $z$  = Ausflußzeit der Flüssigkeit  
 $r$  = Radius der Kapillare  
 $l$  = Länge der Kapillare  
 $v$  = Volum der Kugel.

Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß alle kinetische Energie der Flüssigkeit in Reibung verwandelt wird, d. h. wenn ihre Anfangs- und Endgeschwindigkeit praktisch = 0 ist. Bei flüssigen

<sup>1</sup> Lehrbuch der praktischen Physik.

Metallen konnten die Dimensionen des Apparates nicht so gewählt werden, daß diese Bedingung erfüllt war. Das Niveau des Metalls im Tiegel stieg während des Versuches um mehrere Millimeter; die nach dem Ausströmen noch vorhandene kinetische Energie mußte durch Anwendung eines Korrektionsgliedes nach ED. HAGENBACH-BISCHOFF<sup>1</sup> in Abzug gebracht werden. Die von F. NEUMANN<sup>2</sup> noch etwas verbesserte, vollständige Formel

$$\eta = \frac{\pi p r^4 z}{8 v l} - \frac{v \sigma}{8 \pi l z} \quad (\sigma = \text{Dichte der Flüssigkeit})$$

wurde zur Bestimmung der absoluten Werte benutzt.

Bei relativen Messungen kann das Korrektionsglied für beide Flüssigkeiten annähernd gleich werden, wenn ihre Dichten und Ausflußzeiten nur wenig differieren. Ist es zudem sehr klein, so darf es praktisch vernachlässigt werden. Bei den meisten bisher veröffentlichten Arbeiten trifft dies zu. R. LORENZ<sup>3</sup> erwähnt diese Korrektur dagegen. Jedoch begegnete er dieser Komplikation, indem er mit sehr engen Kapillaren und sehr kleinen Druckdifferenzen arbeitete, wodurch das Korrektionsglied wegfällt. Bei Metallschmelzen dagegen nimmt die stets recht große Korrektur (große Dichte und große Druckdifferenz, weil Ausfluß unter eigenem Gewicht!) infolge der Dichtedifferenz für Quecksilber und das untersuchte Metall auch bei derselben Kapillare sehr verschiedene Werte an; folglich muß sie um so mehr berücksichtigt werden. Die auf S. 12 erwähnte Übereinstimmung zwischen Resultaten, die mit Kapillaren von verschiedenen Radien gewonnen waren, besteht nur, wenn die HAGENBACHsche Korrektur angewendet wird; andernfalls treten erhebliche Differenzen auf (s. S. 43).

d) Die Angaben verschiedener Autoren über die Dichten flüssiger Metalle differieren teilweise schon in der zweiten Stelle.<sup>4</sup> Zur Berechnung wurde den neueren Resultaten der Vorzug gegeben, da bei ihnen im allgemeinen größere Reinheit der Metalle vorausgesetzt werden darf. Für Legierungen wurden überall eigene Dichtebestimmungen verwendet (s. w. u.).

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **109** (1860), 385; ferner WILBERFORCE, *Phil. Mag.* [5] **31** (1891), 407.

<sup>2</sup> Im Nenner der Korrektur stand früher noch  $2^{1/2}$ , welcher Faktor wegfällt. F. NEUMANN, *Einleitung in die theor. Physik* (1883), 262.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 245.

<sup>4</sup> LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*.



## 2. Genauigkeit der Messungen.

### a) Absolute Bestimmungen an reinen Metallen.

a) Volum. Der Inhalt der Kugel betrug 60—70 g Quecksilber von Zimmertemperatur; da die Wage bei dieser Belastung 1 mg noch genau anzeigte, betrug die Genauigkeit  $\frac{1}{6} - \frac{1}{7} \times 10^{-4} = 0.0016$  bis  $0.0014\%$ .

$\beta$ ) Radius. Die Kapillare enthielt 0.15—0.35 g Quecksilber; die Wage zeigte 0.1 mg an. Die Genauigkeit betrug somit 0.06 bis  $0.03\%$ .

$\gamma$ ) Länge. Die etwa 20 cm lange Kapillare wurde mit dem Kathetometer gemessen, das 0.01 mm abzulesen gestattete und somit eine Genauigkeit von  $0.005\%$  gewährte.

$\delta$ ) Die Druckhöhe betrug etwa 25 cm und konnte daher mit dem Kathetometer auf  $0.004\%$  genau abgelesen werden.

$\epsilon$ ) Die Durchflußzeit wechselte zwischen 150 und 300 sek. Der Chronograph zeigte  $\frac{1}{5}$  sek. an und erlaubte also die Zeit auf  $0.14 - 0.07\%$  genau zu bestimmen. Theoretisch beträgt also die Abweichung für absolute Messungen höchstens  $\pm 0.14\%$ . Daß die wirkliche Genauigkeit damit übereinstimmt, zeigen die beiden Resultate für Quecksilber von  $0^\circ$ ; ihre Differenz beträgt  $0.24\%$ .

Über die Präzision der Temperaturablesung siehe Thermometer. Resultate, die über  $1\%$  vom Mittel der Viskosität bei der abgelesenen Temperatur abwichen, sind bei den Tabellen nicht berücksichtigt worden; nur die einzige absolute Bestimmung für Zinn liegt etwas mehr als  $1\%$  über der Kurve der relativen Messungen.

### b) Relative Bestimmungen an reinen Metallen.

Bei relativen Messungen mußte mit derselben Kapillare erst die Durchflußzeit für Quecksilber, dann für die Metallschmelze bestimmt werden. Da die Oxydationsgefahr verbot, die Durchflußzeit für Schmelzen zu sehr auszudehnen, mußten zum Teil Kapillaren verwendet werden, die von Quecksilber in weniger als 100 sek. durchflossen wurden. Das Minimum war, abgesehen von den beiden schon erwähnten Ausnahmen, 80 sek. Die Zeit konnte deshalb bei relativen Bestimmungen nur auf  $0.25\%$  genau abgelesen werden.

In bezug auf Volum, Länge und Temperatur gilt das unter a) Gesagte auch für relative Messungen an reinen Metallen. Theoretisch soll die Abweichung also höchstens  $\pm 0.25\%$  betragen; in der Tat differieren z. B. zwei Bestimmungen für Wismut von  $361^\circ$ , die in verschiedenen Kapillaren gemacht wurden, nur um  $0.03\%$ .

### c) Relative Bestimmungen an Legierungen.

Bei Legierungen mit sehr hoher Viskosität, wie z. B. 7% Antimon + 93% Blei mit  $\eta = 0.02654 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ , bereiteten Kapillaren mit obigen Dimensionen große Schwierigkeiten. Da es weniger auf möglichst präzise Messung einzelner Werte als auf die Abhängigkeit der Reibung von der prozentualen Zusammensetzung ankam, wurden weitere Kapillaren genommen; doch betrug die Durchflußzeit für Quecksilber nicht unter 13 sek, für die Legierungen mindestens 20 sek. Die Genauigkeit sollte dabei immer noch etwa 1% betragen. Daß die so gefundenen Werte von den in engeren Kapillaren bestimmten höchstens in ganz unerheblichem Maße abweichen, zeigen die auf S. 12 erwähnten Kontrollbestimmungen an Zinn und Wismut. Für ersteres betrug der Unterschied der bei 280° in einer engen und einer weiten Kapillare gefundenen Viskositäten 0.5%. Für Wismut fällt dagegen der in einem weiten Röhrchen erhaltene Wert bei 288° vollständig mit der Kurve der übrigen Resultate zusammen.

## C. Viskosität reiner Metalle.

### I. Resultate.

#### 1. Reines Quecksilber.

Bei der Reibungsbestimmung für Quecksilber fand SCHWEIDLER von 0—40° meist etwas höhere Werte als KOCH. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung (Tabelle 1, Fig. 3) stimmen in diesem Intervall besser mit denjenigen von KOCH überein; die Abweichungen betragen höchstens 1—1.5%. Von ungefähr 80° an verläuft die gefundene Kurve jedoch durchgehends etwas höher als diejenige von KOCH; von etwa 100° an macht der Unterschied etwa 4% aus. SCHWEIDLER machte keine Versuche bei Temperaturen über 40°, dagegen erhielt FAWSITT mit Hilfe schwingender Scheiben Resultate, die mit den unsrigen gut übereinstimmen. Er fand folgende Werte:

Hg 65°	$\eta = 0.0138$
Hg 95°	$\eta = 0.0124$
Hg 133°	$\eta = 0.0116$
Hg 216°	$\eta = 0.0106$

Die letzten zwei Resultate liegen ebenfalls bis 6% höher als die entsprechenden Punkte der KOCHschen Kurve; der Wert für 216° ist also sogar etwas größer als die aus meinen Resultaten für 216° interpolierte Viskosität.



Die Fluidität sollte nach BINGHAM und HARRISON eine lineare Funktion der Temperatur sein. Für Quecksilber trifft dies nur bis etwa  $100^{\circ}$  annähernd zu; die höheren Werte bleiben immer mehr

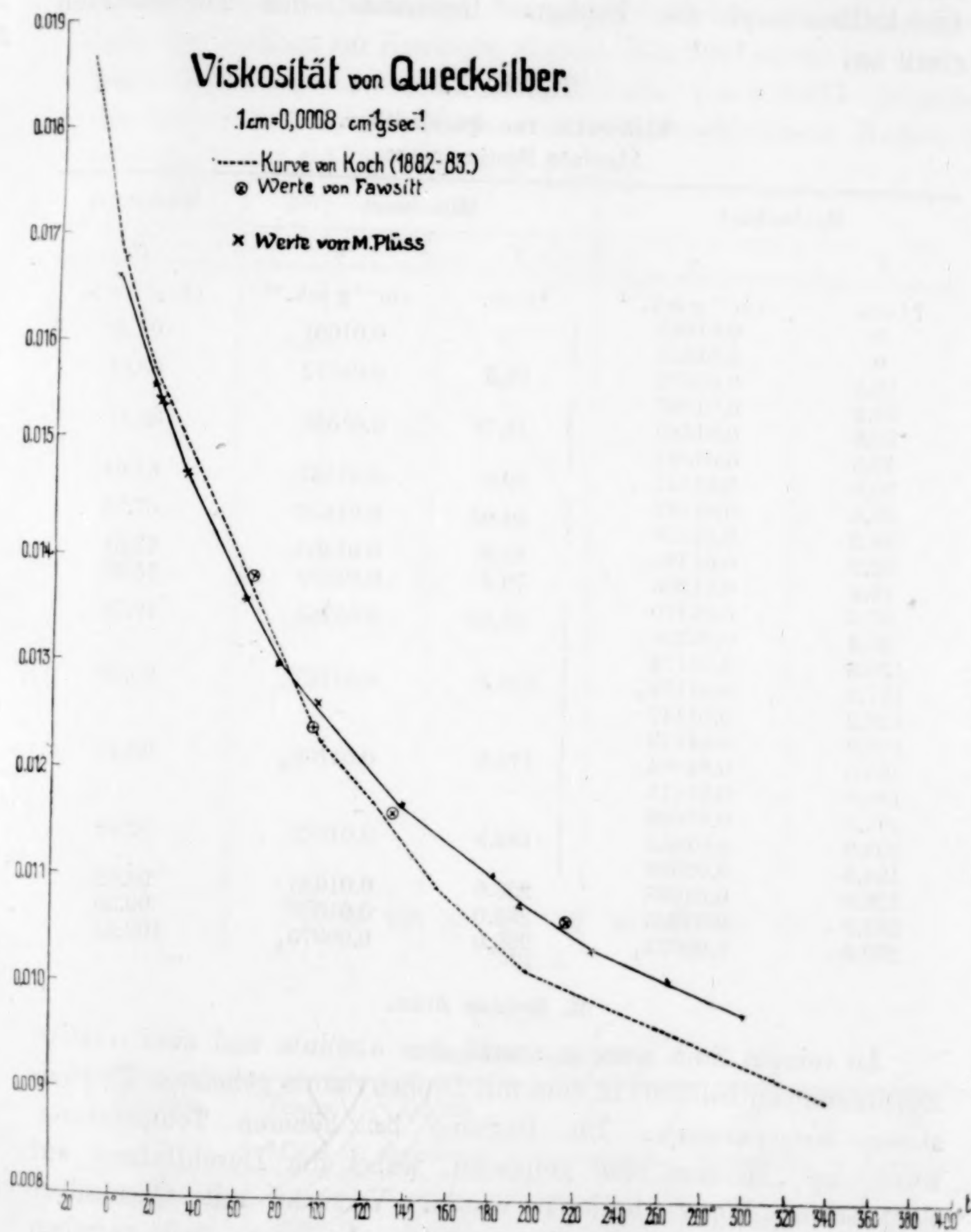


Fig. 3.

unter der Geraden zurück. Bei  $300^{\circ}$  weichen sie um etwa 20% von dem nach BINGHAM zu erwartenden Wert ab. Auch die reziproken Werte von KOCHS Reibungsbestimmungen geben keine

Gerade. Messungen bei mehr als  $300^{\circ}$  wurden durch das heftige Verdampfen des Quecksilbers beim Evakuieren des Apparates verhindert. Schon bei weniger als  $300^{\circ}$  griff der im Tiegel entstehende Quecksilberdampf die kupferne Innenwand des Thermostaten stark an.

Tabelle 1.

## Viskosität von Quecksilber.

Absolute Bestimmungen.

Beobachtet		Mittelwert		Mittelwert
$T$	$\eta$	$T$	$\eta$	$1/\eta$
$^{\circ}\text{Cels.}$	$\text{cm}^{-1}\text{g sek.}^{-1}$	$^{\circ}\text{Cels.}$	$\text{cm}^{-1}\text{g sek.}^{-1}$	$\text{cm g}^{-1}\text{sek.}$
0	0.01663	0	0.01661	60.20
0	0.01659			
16.5	0.01572	16.5	0.01572	63.61
18.2	0.01582	18.76	0.01558	64.17
18.6	0.01580			
19.5	0.01512			
20.0	0.01547	20.0	0.01547	64.64
33.8	0.01482	34.05	0.01476	67.75
34.2	0.01470			
62.9	0.01360 <sub>s</sub>	62.9	0.01360 <sub>s</sub>	73.51
79.4	0.01299	79.4	0.01299	76.99
97.5	0.01270	97.95	0.01263	79.36
98.4	0.01256			
136.8	0.01178	137.5	0.01167 <sub>g</sub>	85.62
137.5	0.01178 <sub>g</sub>			
138.2	0.01147			
176.9	0.01119	178.9	0.01105 <sub>s</sub>	90.45
180.0	0.01084 <sub>s</sub>			
180.0	0.01113			
191.0	0.01095	192.8	0.01079	92.68
193.0	0.01084			
194.5	0.01058	228.0	0.01035	96.62
228.0	0.01035	262.0	0.01005	99.56
262.0	0.01005	299.0	0.00975 <sub>1</sub>	102.55
299.0	0.00975 <sub>1</sub>			

## 2. Reines Zinn.

An reinem Zinn wurden zuerst eine absolute und zwei relative Bestimmungen bei  $296^{\circ}$  in dem mit Diphenylamin geheizten Thermostaten vorgenommen. Die Reibung bei höheren Temperaturen wurde im „Heraeus“-ofen gemessen, wobei die Durchflußzeit auf elektrischem Wege abgelesen wurde. Versuche mit Quecksilber und Zinn bei niedrigen Temperaturen bewiesen, daß zwischen optischer und elektrischer Ablesung keine nennenswerte Differenz besteht; immerhin ist die optische Methode etwas genauer, da beim Lösen des Kontakts zwischen der Drahtspitze und der Metallfläche leicht Verzögerungen entstehen.



Für 296° wurde die absolute Viskosität des Zinns bestimmt zu  $\eta = 0.01664 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ . Sie liegt etwas oberhalb der Kurve der relativen Messungen; da sie zur Berechnung der beiden relativen Bestimmungen bei derselben Temperatur verwendet wurde, können diese nur bedingt zur Kontrolle dienen. Für 280° wurde bei 41.0 sek. Durchflußzeit  $\eta = 0.01682$ , für 142.8 sek.  $\eta = 0.01674$  gefunden; der Unterschied in Kapillaren von sehr verschiedenem Radius beträgt also nur 0.5% (Tabelle 2, Fig. 4).

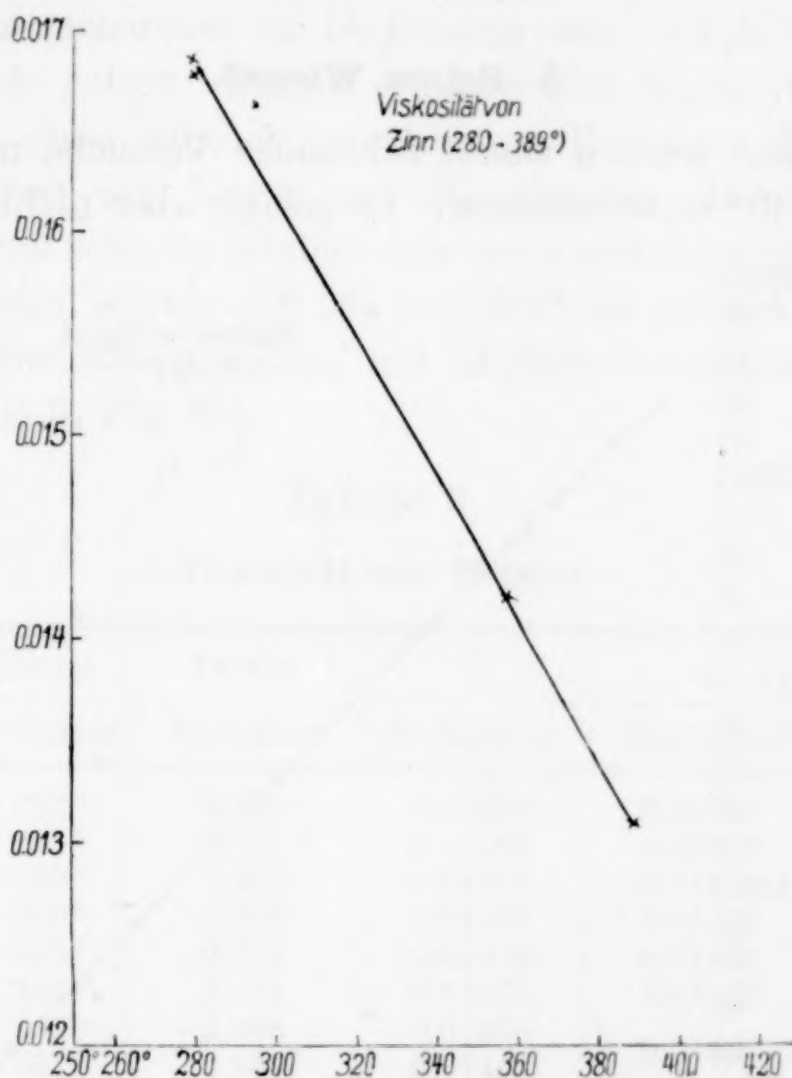


Fig. 4.

Tabelle 2.  
Viskosität von Zinn.

Heizung	Temp.	Dichte	$\eta$	$\eta$	$1/\eta$
	° Cels.	berechnet	beobachtet	Mittelwert	Fluidität
Diphenylamin	280°	6.941	0.01674	0.01678	59.59
„	280°	6.941	0.01682		
„	296°	6.929	0.01664*	0.01664	60.10
„	296°	6.929	0.01664		
„	296°	6.929	0.01664		
Heräus-Ofen	357°	6.895	0.01420 <sub>s</sub>	0.01420 <sub>s</sub>	70.42
„	389°	6.870	0.01310 <sub>s</sub>	0.01310 <sub>s</sub>	76.34

\* Absolute Messung.

FAWSITT fand für Zinn von  $234^{\circ}$   $\eta = 0.0275$ , bei  $267^{\circ}$   $\eta = 0.0235$ , also bedeutend höhere Werte. Nach WINKELMANN<sup>1</sup> ergibt die Methode der schwingenden Scheiben stets zu hohe Resultate, wenn nicht eine von O. E. MEYER<sup>2</sup> und KOENIG vorgeschlagene Korrektur angebracht wird. Bei FAWSITT ist letztere nicht erwähnt. Da aber sowohl bei seiner als bei der Methode von POISEUILLE mögliche Fehler das Resultat stets erhöhen, dürfen wohl die niedrigeren, mit der Durchflußmethode gewonnenen Werte als richtiger angesehen werden.

### 3. Reines Wismut.

Mit Wismut wurden zuerst zahlreiche Versuche mit Anthrazenheizung bei  $340^{\circ}$  unternommen. Es gelang aber nicht, in denselben

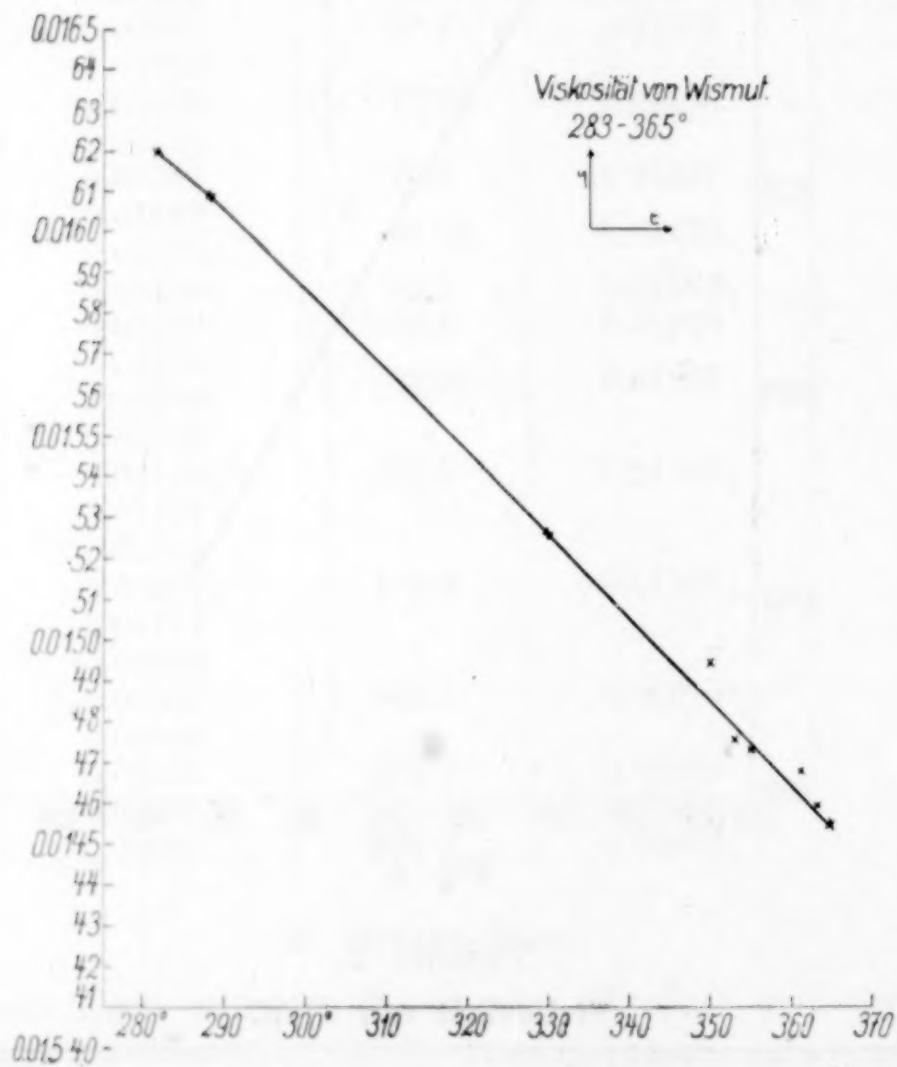


Fig. 5.

Kapillaren mehrere gleiche Zeitwerte zu erhalten, und die Resultate in verschiedenen Röhrchen, worunter eine absolute Bestimmung, differierten unter sich bis zu 33%, wahrscheinlich infolge von Oxydbildung. Die Versuche wurden zunächst bei höherer Temperatur

<sup>1</sup> *Handbuch der Physik* I.

<sup>2</sup> O. E. MEYER, *Wied. Ann.* 32 (1887), 642.



wiederholt; aber auch im „Heraeus“-ofen blieb die Schmelze oft ganz in der Kugel stecken, oder die Ausflußzeiten wichen stark voneinander ab. Die Schwierigkeit lag in der ungleichen Erhitzung der einzelnen Teile des Apparates; die Temperatur ist in der Mitte des „Heraeus“-ofens stets höher als an den Enden. Durch vorsichtiges Anheizen in wagrechter Lage ließ sich die Differenz etwas vermindern; die im Luftbad neben der Kugel gemessene Temperatur blieb jedoch um 10–15° hinter derjenigen der Schmelze zurück.<sup>1</sup> Da letztere am sichersten zu bestimmen war, wurde sie den Messungen zugrunde gelegt. Daraus erklären sich kleine Abweichungen der schließlich ohne Störung gewonnenen Resultate dieses Temperaturgebietes von der Kurve der Mittelwerte. Der Fehler kann jedoch nicht groß sein, da letztere sehr nahe auf einer Geraden liegen mit den genaueren Werten von 283 und 288°, die zuletzt ohne Schwierigkeiten im Siedethermostaten mit Diphenylaminheizung erhalten wurden (Tabelle 3, Fig. 5).

Tabelle 3.

Viskosität von Wismut.

Heizung	Temp.	Dichte	$\eta$	$\eta$	$1/\eta$
	° Celsius	berechnet	beobachtet	Mittelwert	Fluidität
Diphenylamin	283°	9.999	0.01620	0.01620	61.73
„	288°	9.997	0.01609	0.01609	62.15
Heräus-Ofen	330°	9.981	0.01525	0.01525	65.57
„	350°	9.973	0.01494	0.01494	66.93
„	353°	9.972	0.01475	0.01475	67.80
„	355°	9.971	0.01473	0.01473	67.89
„	361°	9.968	0.01468	0.01468	68.12
„	361°	9.968	0.01468 <sub>5</sub>		
„	363°	9.967 <sub>6</sub>	0.01459	0.01459	68.54
„	365°	9.967	0.01455	0.01455	68.73

Auch bei Wismut ist der von FAWSITT gefundene Wert  $\eta = 0.0167$  für 360° größer als das entsprechende Resultat in meiner Tabelle; doch ist die Abweichung kleiner als beim Zinn.

Ein Vergleich der Abweichungen in den verschiedenen Temperaturgebieten ist ein schlagender Beweis für die Vorzüge des Dampfthermostaten gegenüber dem „Heraeus“-ofen.

<sup>1</sup> Bei meinem Siedethermostaten habe ich im Gegensatz hierzu keine merklichen Temperaturdifferenzen zwischen Ofenraum und Schmelze nachweisen können.

## II. Temperaturabhängigkeit der Reibung bei reinen Metallen.

### 1. Quecksilber.

Die gefundene Kurve sinkt mit steigender Temperatur etwas weniger als diejenige von Koch, welche durch eine Gleichung dritten Grades ausgedrückt werden kann; auch nach meinen Messungen zu schließen ist die Viskosität von Hg keine einfache Funktion der

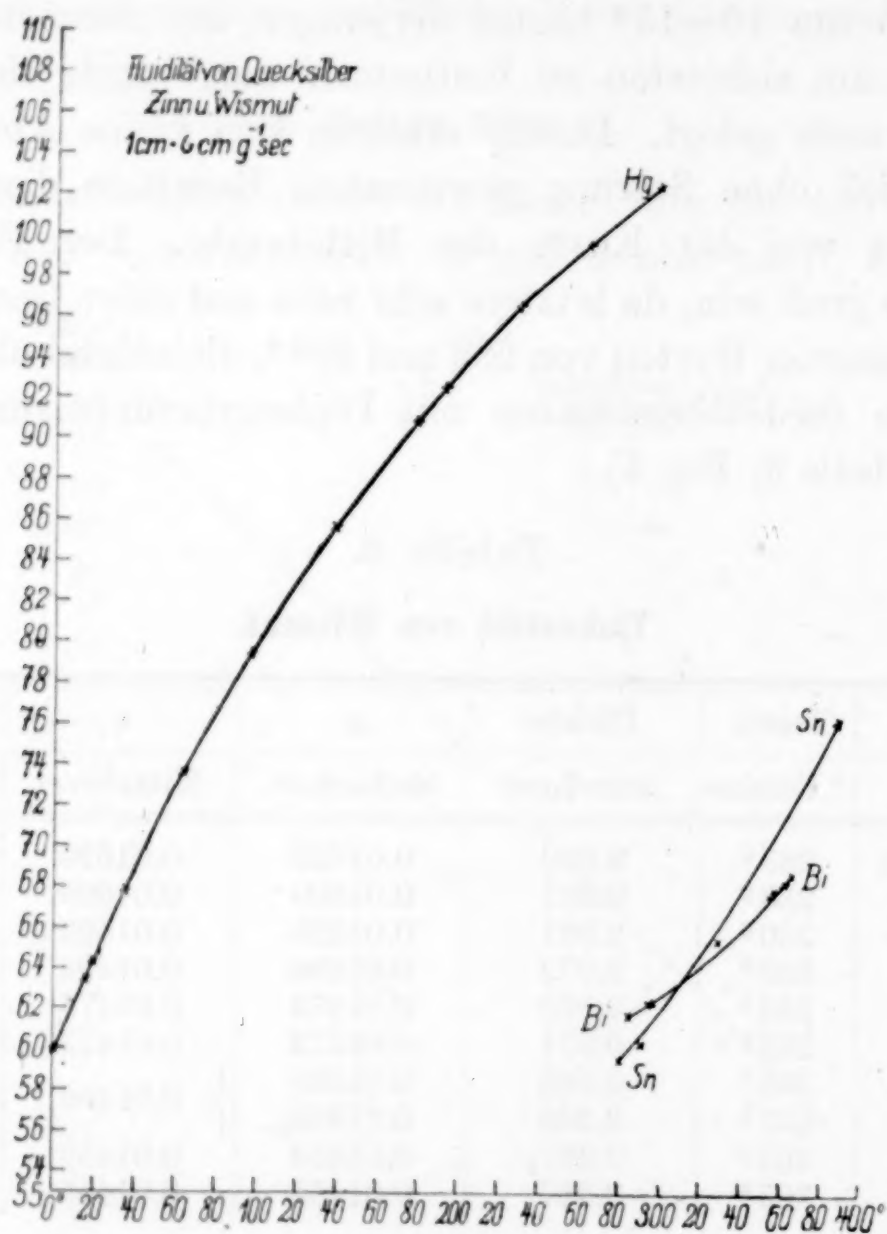


Fig. 6.

Temperatur. Der erste Teil der Kurven läßt sich jedoch nicht streng vergleichen, weil Koch zwischen  $16.7$  und  $99^\circ$  keine Messungen gemacht hat.

### 2. Zinn.

Das beobachtete Temperaturintervall liegt nahe beim Schmelzpunkt des Zinns ( $231^\circ$ ). Die Viskositätswerte von  $280$ — $389^\circ$  geben eine sehr schwach gekrümmte Kurve, deren Gefäll demjenigen der Reibung des Quecksilbers zwischen  $20$  und  $100^\circ$  entspricht. Da der Schmelzpunkt des Quecksilbers bei  $-39^\circ$  liegt, haben beide Metalle



im beobachteten Gebiet gleiche Temperaturkoeffizienten bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt. Bei Wismut trifft dies jedoch nicht zu.

Die Fluidität von Zinn zwischen 280 und 389° ergibt annähernd eine Gerade (Fig. 6).

### 3. Wismut.

Die Viskosität von Wismut wurde von 283—365° gemessen; die gefundene Kurve bildet nahezu eine Gerade; ihr Gefäll ist jedoch

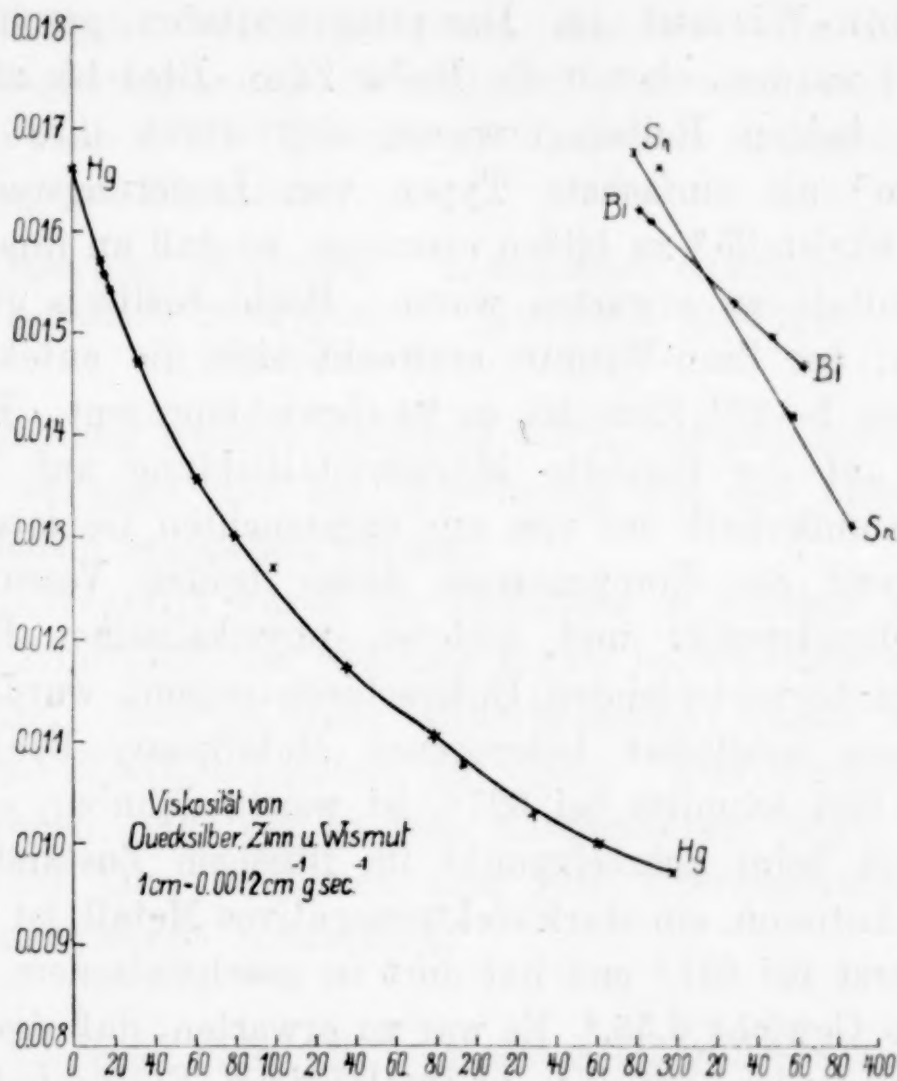


Fig. 7.

kleiner als dasjenige für Quecksilber und Zinn bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt (Smp. von Bi = etwa 270°).

Auch die Werte für die Fluidität weichen nur wenig von einer Geraden ab.

Die Viskositätskurven für Zinn und Wismut (Fig. 7) schneiden sich bei 312°. Wismut besitzt in diesem Gebiet den kleineren Temperaturkoeffizienten. Sollte die Beziehung zum Schmelzpunkt, die bei Zinn und Quecksilber gefunden wurde, auch bei anderen Metallen auftreten, so wird die Abweichung für Wismut leicht aus seinem sonstigen, den übrigen Metallen wenig entsprechenden Verhalten zu erklären sein.

## D. Legierungen.

### I. Zusammensetzung.

Da es sich darum handelte, die Abhängigkeit der Reibung binärer Legierungen von ihrem Prozentgehalt an beiden Komponenten zu studieren, wurden als solche Metallpaare von möglichst niedrig liegender Schmelzkurve gewählt. So konnte z. B. die ganze Kette Zinn-Wismut im Dampfthermostaten geschmolzen und untersucht werden, ebenso die Reihe Zinn-Blei bis zu 80% Blei.

Diese beiden Reihen erwiesen sich durch ihre Erstarrungsdiagramme<sup>1</sup> als einfachste Typen von Legierungsreihen, welche ohne Mischkristalle<sup>2</sup> zu bilden erstarren, so daß an ihnen übersichtliche Resultate zu erwarten waren. Beide besitzen gut definierte Eutektika; bei Zinn-Wismut erstreckt sich die eutektische Horizontale von 1—2% Zinn bis zu 94 Gewichtsprozent. Bei Zinn-Blei tritt nur auf der Bleiseite Mischkristallbildung auf bis zu 16% Zinn, also außerhalb des von mir untersuchten Gebiets.

Während die Komponenten dieser beiden Versuchsreihen in ihrem Schmelzpunkt und anderen physikalischen Eigenschaften keine allzu hervortretenden Unterschiede zeigen, wurde als drittes Beispiel ein möglichst heterogenes Metallpaar, Blei-Antimon, gewählt. Blei schmilzt bei 327°, ist weich, dehnbar, elektropositiv und besitzt beim Schmelzpunkt im flüssigen Zustand die Dichte 10.875<sup>3</sup>. Antimon, ein stark elektronegatives Metall, ist hart, spröde, schmilzt erst bei 631° und hat dort in geschmolzenem Zustand das spezifische Gewicht 6.55.<sup>4</sup> Es war zu erwarten, daß die Einwirkung der Komponenten auf ihre wechselseitigen Eigenschaften, speziell auf die Viskosität, bei so verschiedenen Metallen besonders stark hervortreten würden.

### II. Prüfung des Prozentgehalts.

Zur Herstellung der Legierungen dienten reine Metalle von C. A. F. Kahlbaum. Ein der gewünschten Konzentration ent-

<sup>1</sup> A. BORNEMANN, *Die binären Metall-Legierungen*, 2, Halle (1909); GOERENS, *Metallographie*, Halle 1906.

<sup>2</sup> Abgesehen von den beiden äußersten Grenzzonen des Konzentrationsdiagramms.

<sup>3</sup> PASCAL, *Compt. rend. Ac. Sc.* 158 (1914), 414.

<sup>4</sup> GUINCHANT und CHRÉTIEN, *Compt. rend.* 142 (1906), 709.



sprechendes Quantum wurde auf 1 mg genau abgewogen und daraus die Zusammensetzung auf  $\frac{1}{1000}\%$  berechnet. Zum Beweis, daß sich während der Messungen die Konzentration durch Oxydation oder Abdampfen des flüchtigeren Bestandteils nicht wesentlich änderte, wurden am Schluß aus jeder Versuchsreihe zwei beliebige Legierungen gravimetrisch analysiert. Die Resultate zeigen gegenüber den abgewogenen Mengen nur Abweichung von der Größenordnung der wahrscheinlichen Analysenfehler; sie fielen zudem bei Wiederholungen bald positiv, bald negativ aus. Aus der Reihe Zinn-Blei wurden die Legierungen mit 20 und 62% Sn untersucht. Durch Auflösen der Späne in  $\text{HNO}_3$  wurde die Zinnsäure abgeschieden und als  $\text{SnO}_2$  gewogen. Es wurde

1. berechnet: 20.50% Sn	2. berechnet: 62.22% Sn
gefunden: 20.64% Sn	gefunden: 62.54% Sn
„ 20.23% Sn	

Die Abweichung beträgt höchstens 0.3%, die Zusammensetzung darf also als konstant und die Berechnung aus den abgewogenen Mengen als richtig angesehen werden.

Bei Zinn-Wismut wurde die Zinnsäure in gleicher Weise gefällt wie bei Zinn-Blei; die Wägung ergab jedoch stets etwas zu hohe Resultate. Der gelbliche Glührückstand wurde auf dem Wasserbade mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, auf einem Filter gesammelt und nochmals gewogen. Aus der so vom mitgerissenen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  befreiten  $\text{SnO}_2$  wurde das Zinn berechnet, und gute Übereinstimmung mit der abgewogenen Menge konstatiert.

Es wurde:

1. berechnet: 51.03% Sn	2. berechnet: 59.59% Sn
gefunden: 51.12% Sn	gefunden: 60.35% Sn
„ 51.26% Sn	

Am meisten Schwierigkeiten machte die Analyse der Blei-Antimon-Legierungen. Die von TREADWELL<sup>1</sup> empfohlene Methode für Lagermetall versagte bei drei Versuchen an Proben mit 15% Antimon und 85% Blei. Das mit viel Alkohol ausgefällte Bleichlorid ergab stets zu viel Blei, bis 99% statt 85%. Bei weiterer Untersuchung erwies es sich als stark antimonhaltig; es mußte sich offenbar Antimon in Form von  $\text{SbOCl}$  mit dem  $\text{PbCl}_2$  ausgeschieden haben. Bei der Trennung des aufgelösten Niederschlags mit  $\text{Na}_2\text{S}$  wurde zu wenig Blei gefunden. Bessere Resultate ergaben sich

<sup>1</sup> Lehrbuch der analytischen Chemie II. 210.

beim Fällen der ursprünglichen Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Trennen der Sulfide mit  $\text{Na}_2\text{S}$ ; jedoch gelang die Trennung nicht vollständig. Darauf wurde nach JANNASCH<sup>1</sup> das Antimon durch überschüssige Weinsäure in Lösung gehalten, während das Blei aus der salpetersauren Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gefällt wurde. Das in  $\text{HNO}_3$  (1:1) gelöste  $\text{PbS}$  wurde in  $\text{PbSO}_4$  übergeführt. Aus dem Filtrat von  $\text{PbS}$  wurde das Antimon mit Salzsäure als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ausgefällt und als solches im Gooch-Tiegel gewogen.

Resultate:

	berechnet:	gefunden:	Mittelwert:
Antimon	12.97%	12.52% 13.32% 12.70%	12.85%
Blei	87.03%	86.71% 87.19%	86.95%
			99.80%

Die Resultate dieser Gesamtanalysen sind besonders wichtig, weil bei Blei-Antimon die Gefahr des Abdunstens des flüchtigeren Metalls viel größer war als bei den beiden anderen Gruppen. Es steht somit fest, daß die verwendeten Legierungen während der Viskositäts- und Dichtebestimmungen keine Veränderungen erlitten. Bei den sehr bleireichen Antimon-Blei-Legierungen wurde außerdem qualitativ auf allfällig als Verunreinigung des Bleis vorhandenes Zinn geprüft; doch ließen sich keine Spuren davon nachweisen.

### III. Dichtebestimmung.

Zur Berechnung der Reibung von Legierungen muß deren spezifisches Gewicht genau bekannt sein. Da beim Zusammenschmelzen Kontraktionen eintreten können, läßt es sich nicht mit Sicherheit aus der Dichte der Komponenten berechnen. Deshalb wurde das spezifische Gewicht jeder Legierung mit Hilfe eines speziell hierfür von mir konstruierten Apparates nach der Auftriebsmethode bestimmt.

#### 1. Der Apparat.

Die eine Wagschale einer kleinen Handwage, die noch auf 1 mg reagierte, wurde durch einen Senkkörper aus Nickel ersetzt, welcher durch einen feinen Draht starr mit dem Wagebalken verbunden war. Der Draht trug außerdem einen großen Drahtbügel, auf dessen unteren Teil eine kleine Wagschale aufgelötet war. Der Senkkörper wurde zuerst in Luft ausgewogen, dann in Wasser von Zimmertemperatur getaucht, welche auf  $\frac{1}{10}^0$  genau abgelesen wurde.

<sup>1</sup> Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse.



Durch Auflegen von Gewichten auf den Bügel wurde Gleichgewicht hergestellt und somit der Auftrieb bestimmt. Bei dieser Anordnung war ein seitliches Ausweichen des Senkkörpers infolge des Auftriebs unmöglich; der unten belastete Bügel blieb im stabilen Gleichgewicht, auch wenn die Schmelze eine größere Dichte besaß als das Nickelgewicht selbst.

An Stelle des Wassers wurde nun der Tiegel mit der geschmolzenen Legierung gebracht, der in einem kleinen Asbest-Luftbad durch einen schiefgestellten Brenner auf derselben Temperatur gehalten wurde, wie bei der Viskositätsmessung. Der Senkkörper wurde eingetaucht und nach Erreichung der Temperaturkonstanz durch Auflegen von Gewichten auf den Bügel wiederum der Auftrieb bestimmt. Da sich auf der Oberfläche der Schmelze leicht eine störende Oxydhaut bildete, wurde sie mit einigen Tropfen hochsiedenden Öls überschichtet. Aus dem Auftrieb des Senkkörpers in Wasser und in der Schmelze wurde dann deren spezifisches Gewicht berechnet.

## 2. Berechnung.

Haben bei der Auftriebsmethode die Flüssigkeiten von der bekannten und der gesuchten Dichte gleiche Temperatur, so ist das zu berechnende spezifische Gewicht

$$d' = d \frac{A}{A'},$$

wobei  $d$  die Dichte des Wassers,  $A'$  den Auftrieb in der gesuchten und  $A$  in der bekannten Flüssigkeit bedeutet. Da das Wasser in diesem Fall Zimmertemperatur, die Schmelze dagegen etwa  $300^{\circ}$  besaß, mußte die Ausdehnung des Nickelgewichts berücksichtigt werden. Es war also

$$d' = d \frac{A'(1 + at)}{A(1 + a't')}.$$

Dabei ist  $t$  etwa  $20$ ,  $t'$  etwa  $300^{\circ}$ ;  $a$  und  $a'$  sind die kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Nickel bei den entsprechenden Temperaturen. HARRISON<sup>1</sup> hat in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten von TUTTO die linearen Ausdehnungskoeffizienten für Nickel für Intervalle von je  $50^{\circ}$  bestimmt.

$$\beta \text{ für } 0-50^{\circ} = 0.0000128. \quad \alpha = 3\beta = 0.0000384.$$

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* [6] 7, 626; *C. Bl.* II. (1904), 87.

Für  $\beta'$  wurde das Mittel der linearen Koeffizienten von 0—300° berechnet zu

$$\beta' \text{ für } 0-300^\circ = 0.00001472. \quad \alpha' = 3\beta' = 0.00004416.$$

$$d' = d \frac{A'(1 + 0.0000384 \cdot 20)}{A(1 + 0.00004416 \cdot 300)} = d \frac{A'(1.000768)}{A(1.013248)}.$$

Nach KOHLRAUSCH<sup>1</sup> sind die Wägungen noch auf den luftleeren Raum umzurechnen.

$$d' = \frac{A'(1 + \alpha t)}{A(1 + \alpha' t')} (d - A) + A,$$

wenn  $A$  die Dichte der Luft = 0.00120 ist. Diese Korrektur beeinflusste erst die dritte Dezimalstelle; da diese sich aber bei mehreren Versuchen an Methylenjodid bei Verwendung desselben Senkkörpers nur um zwei verschob, wurde überall die Formel von KOHLRAUSCH benutzt. Der jeweilige Wert für die Dichte des Wassers  $d$  wurde den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen.

### 3. Prüfung der Methode.

Zur Kontrolle des Apparates dienten zuerst einige Messungen an Methylenjodid, also an einer Flüssigkeit von extrem hoher Dichte. Diese zeigten erst an dritter Stelle eine Abweichung von früheren Bestimmungen bei entsprechender Temperatur. Es ist nach

$$\text{BRAUNS}^2 \text{ und RETGERS } \begin{cases} d \text{ } 16^\circ = 3.324, \\ d \text{ } 25^\circ = 3.304. \end{cases}$$

$$\text{PERKIN}^3 \quad \begin{aligned} d \text{ } 15/15 &= 3.2854, \\ 25/25 &= 3.2655, \\ 15^\circ &= 3.3326, \\ 12.2^\circ &= 3.3394^4. \end{aligned}$$

Gefunden wurde mit

$$\text{Senkkörper I} \quad \dots \dots \dots d = 3.3237 \text{ für } 14^\circ$$

$$\text{„ II} \quad \begin{cases} d = 3.3177 \\ d = 3.3199 \end{cases} \quad \text{Mittelwert } d = 3.3188 \text{ „ } 14^\circ$$

$$\text{Pyknometer} \quad \dots \dots \dots d = 3.3175 \text{ „ } 18.8^\circ$$

Die letzte Bestimmung mit dem Pyknometer zeigt, wenn man noch den kleinen Temperaturunterschied berücksichtigt, daß die

<sup>1</sup> Lehrbuch der prakt. Physik.

<sup>2</sup> Neues Jahrbuch (1886); Zeitschr. phys. Chem. 11 (1893), 328.

<sup>3</sup> Chem. Soc. 45, 445; 69 (1896), 1237.

<sup>4</sup> BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie, kein Autor angegeben.



Auftriebsmethode sehr befriedigende Resultate lieferte. Auch die Messungen an reinen Metallen ergaben keine merkliche Abweichung von den Resultaten anderer Autoren.

#### 4. Ergebnisse.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts flüssiger Metalle von VICENTINI sind durch spätere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt worden, wie folgende Tabelle zeigt:

	VICENTINI <sup>1</sup>	ROBERTS und WRIGHTSON <sup>2</sup>	PASCAL <sup>3</sup>	Eigene Bestimmung
Zinn . . .	226.5°: 6.988	7.025	236°: 6.98	280°: 6.967
Wismut . .	271°: 10.004	10.039	—	271°: 10.241
Blei . . .	325°: 10.645	10.37	327°: 10.87	340°: 10.896

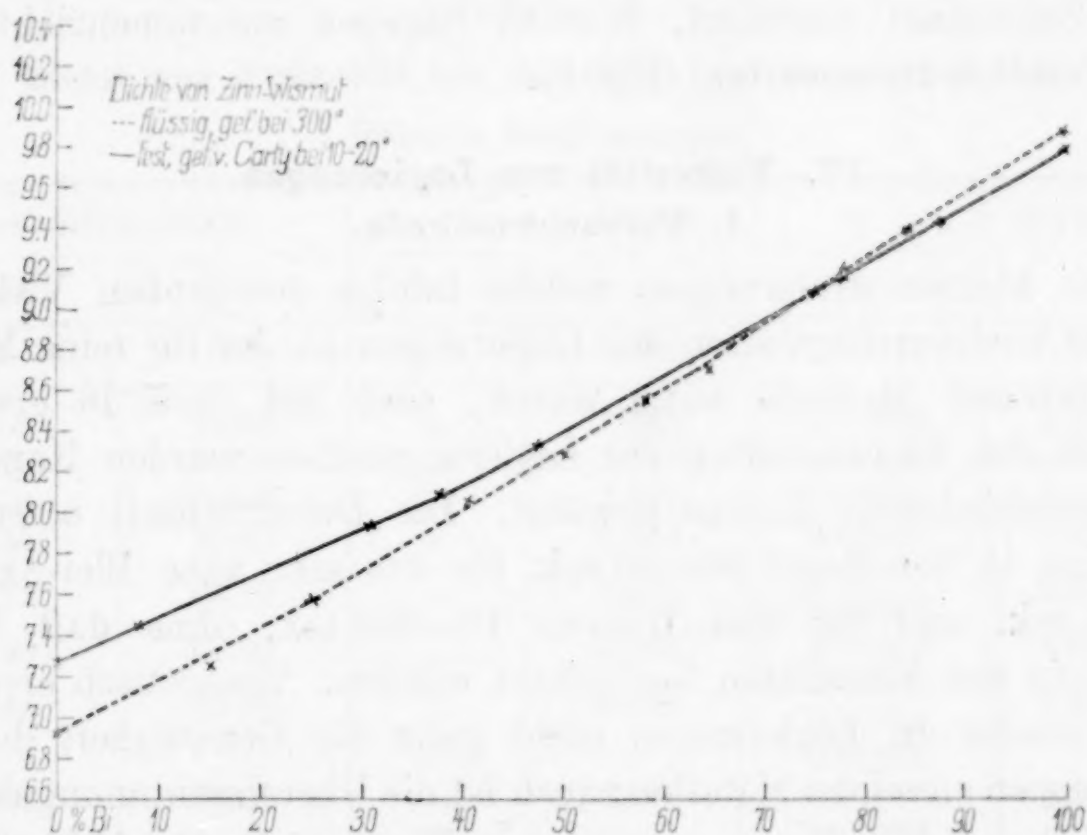


Fig. 8.

Da auch LÜDEKING<sup>4</sup> die Dichte des flüssigen Wismuts bei 270° zu 10.055 bestimmte, scheint mein Resultat etwas zu groß zu sein; vielleicht beruht dies darauf, daß Wismut sich stets an den Senkkörper ansetzte. Die Angaben verschiedener Autoren über die Lage eines Dichtemaximums bei etwa 270° widersprechen sich jedoch;

<sup>1</sup> *Ann. Phys. Beibl.* 12, 176; *Atti R. Ac. dei Lincei Roma* 3, 235—242. 294—300. 321—330.

<sup>2</sup> *Jahrbuch* 1881 und 1883.

<sup>3</sup> PASCAL und JOUNIAUX, *Comp. Rend. Ac. Sc.* 158 (1914), 414.

<sup>4</sup> *Ann. Phys.* [2] 53 (1894), 343.

PASCALS Untersuchung über Wismut ist leider erst angekündigt. Jedenfalls gewährt die auch von FAWSITT angewendete Auftriebsmethode genügende Genauigkeit für die Dichtebestimmung von Legierungen; die einzelnen Resultate weichen sehr wenig vom Mittel ab, s. Fig. 8. Die gefundenen Werte sind in den Viskositätstabellen angegeben.

Für fünf Konzentrationen der flüssigen Blei-Zinn-Legierungen liegen Dichtebestimmungen von VICENTINI<sup>1</sup> vor. Seine Werte für etwa 300° ergeben eine Gerade, während meine Kurve anfangs etwas rascher ansteigt bis zu 10% Blei, dann aber nahezu linear verläuft.

Die Dichten fester Zinn-Wismut-Legierungen wurden von CARTY<sup>2</sup> bestimmt; sie bilden eine Gerade, welche die von mir bei 300° erhaltene bei 72 Gewichtsprozent Wismut schneidet. Da Zinn sich beim Schmelzen ausdehnt, Wismut dagegen zusammenzieht, war dies Resultat zu erwarten (Fig. 8).

#### IV. Viskosität von Legierungen.

##### 1. Versuchsmethode.

Die kleinen Änderungen, welche infolge der großen Viskosität und der leichten Oxydation der Legierungen an der für reine Metalle beschriebenen Methode nötig waren, sind auf Seite 16 erwähnt. Je nach den Eigenschaften der Legierungsreihen wurden Kapillaren von verschiedenem Radius gewählt. Die Durchflußzeit betrug für Blei-Zinn in der Regel 30—40 sek, für das sehr zähe Blei-Antimon 20—35 sek. und für Zinn-Wismut 18—250 sek, ohne daß Unterschiede in den Resultaten beobachtet wurden. Theoretisch erreichen die Versuche an Legierungen nicht ganz die Genauigkeit der Bestimmungen an reinen Metallen; doch ist die Übereinstimmung der mit verschiedenen Kapillaren gewonnenen Werte z. B. für 15% Bi und 13% Sb ein Beweis, daß die Abweichungen höchstens 1% betragen.

Der hauptsächlichen Fehlerquelle, Verstopfung der Kapillare durch Spiegelbildung, wurde dadurch begegnet, daß sie vor dem Versuch mit einem Tropfen geschmolzenen Paraffins ausgespült wurde.

##### 2. Resultate.

###### a) Allgemeines.

Es wurden absichtlich solche Legierungen gewählt, die keine oder nur sehr schwache Mischkristallbildung aufweisen,

<sup>1</sup> *Ann. Phys. Beibl.* 12, 176; *Jahrbuch* 1888, 156.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 110, 29.



d. h. deren Zustandsdiagramm<sup>1</sup> aus zwei Geraden besteht, die sich im eutektischen Punkt schneiden. Nur von diesen kann im folgenden die Rede sein; Reihen mit Mischkristallen könnten sich sehr wohl anders verhalten.

1. Bei den drei untersuchten Legierungsreihen zeigt sich überall, daß die Reibung unabhängig vom spezifischen Gewicht ist. Sie steigt zwar bei Blei-Zinn mit zunehmender Dichte stark an, mit Ausnahme des dem Eutektikum benachbarten Gebiets; aber auf der Zinnseite entsprechen den relativ hohen Dichten kleine Reibungswerte; das Umgekehrte gilt für die folgenden Konzentrationen usw. Viel augenfälliger ist die Divergenz bei den Reihen Zinn-Wismut und Antimon-Blei.

Tabelle 4.

Dichte und Viskosität von Blei-Zinn-Legierungen bei 280°.

Relative Bestimmungen.

Gewichtsprocente			Dichte	$\eta$	Mittelwert
Blei	Zinn		a	cm <sup>-1</sup> g sek. <sup>-1</sup>	$\eta$
0	100	gef.	6.941	0.01678	0.01678
5.02	94.98	„	7.245	0.01706	0.01706
9.29	90.71	„	7.517	0.01746	0.01746
15.54	84.46	„	7.684	0.01830	0.01830
19.55	80.45	„	7.743	0.01919	0.01919
30.31	69.69	„	7.975	0.02064	0.02065 <sub>s</sub>
32.99	67.01	„	8.048	0.02067	
34.45	65.55	„	8.046	0.02052	0.02052
				0.02004	0.01994
				0.01984	
36.08	63.92	„	8.065	0.01978	0.01965
				0.01955	
				0.01963	
37.46	62.54	„	8.138	0.02033	0.02033
39.21	60.79	„	8.174	0.02053	0.02053
49.37 <sub>s</sub>	50.62 <sub>s</sub>	„	8.534	0.02189	0.02189
64.27	35.73	„	8.955	0.02349	0.02349
69.80	30.20	„	9.317	0.02451	0.02451
79.56 <sub>s</sub>	20.43 <sub>s</sub>	„	9.601	0.02695	0.02716
				0.02737	

2. Aus den Kurven folgt, daß sich die Viskosität der untersuchten Legierungen nicht aus der Mischungsregel berechnen läßt; sie kann größer oder kleiner sein, als die Reibung der Bestandteile. Die Legierungen stimmen darin mit allen bisher

<sup>1</sup> K. BORNEMANN, Die binären Metall-Legierungen, II. Teil.

untersuchten Gemischen überein, daß ihre Viskosität-Konzentrationskurven von der geraden Linie abweichen.<sup>1</sup>

Tabelle 5.

## Dichte und Viskosität von Wismut-Zinn-Legierungen bei 303°.

Relative Bestimmungen.

Gewichtsprozent			Dichte	$\eta$	Mittelwert
Wismut	Zinn		$d$	$\text{cm}^{-1} \text{g sek.}^{-1}$	$\eta$
0	100	ber.	6.926	0.01661	0.01661
15.48	84.52	gef.	7.255	0.01666 0.01677	0.01671 <sub>s</sub>
25.23	74.77	„	7.582	0.01698	0.01698
39.65	60.35	„	8.079	0.01811 0.01788	0.01799 <sub>s</sub>
48.81	51.19	„	8.284	0.01778 <sub>s</sub>	0.01778 <sub>s</sub>
58.07	41.93	„	8.591	0.01711 0.01708 0.01682	0.01700
64.14	35.86	„	8.716	0.01698 0.01706 0.01720	0.01708
75.26	24.74	„	9.119	0.01785 0.01821	0.01801
77.52	22.48	„	9.219	0.01780	0.01780
83.81	16.19	„	9.404	0.01706	0.01706
100	0	ber.	9.991	0.01579	0.01579

3. Alle drei Reihen weisen bei der eutektischen Zusammensetzung ein ausgeprägtes Minimum der Viskosität auf; im übrigen verlaufen die Kurven verschieden.

## b) Blei-Zinn.

Die Viskosität aller Konzentrationen dieser Reihe ist größer als diejenige des Zinns und höchstwahrscheinlich kleiner als diejenige des flüssigen Bleis. Bei zahlreichen Versuchen mit reinem Blei bei höherer Temperatur konnten nämlich keine völlig übereinstimmenden Zeitwerte gewonnen werden, wahrscheinlich wegen der starken Oxydation. Doch ging daraus hervor, daß die Viskosität des geschmolzenen Bleis von der Größenordnung 0.03 ist. Dasselbe darf auch aus dem Verlauf der Antimon-Bleikurve geschlossen werden. FAWSITT fand für Blei von 330°  $\eta = 0.032$ . Es ist also zu erwarten, daß bei Temperaturen, die eine vollständige Unter-

<sup>1</sup> SMILES-HERZOG, *Chem. Konstitution und physik. Eigenschaften*, p. 97, daselbst weitere Literaturangaben.



suchung der Blei-Zinnreihe erlauben, die Viskositäten der Legierungen zwischen denjenigen der Komponenten liegen.

Die gefundene Kurve steigt auf der Zinnseite an bis zu 30% Blei, fällt dann ziemlich steil bis zum Eutektikum und verläuft nach raschem Anstieg bis zu 39% nahezu linear bis zu 80% Blei. Nach mikrographischem Befund von ROSENHAIN und TUCKER<sup>1</sup> liegt das

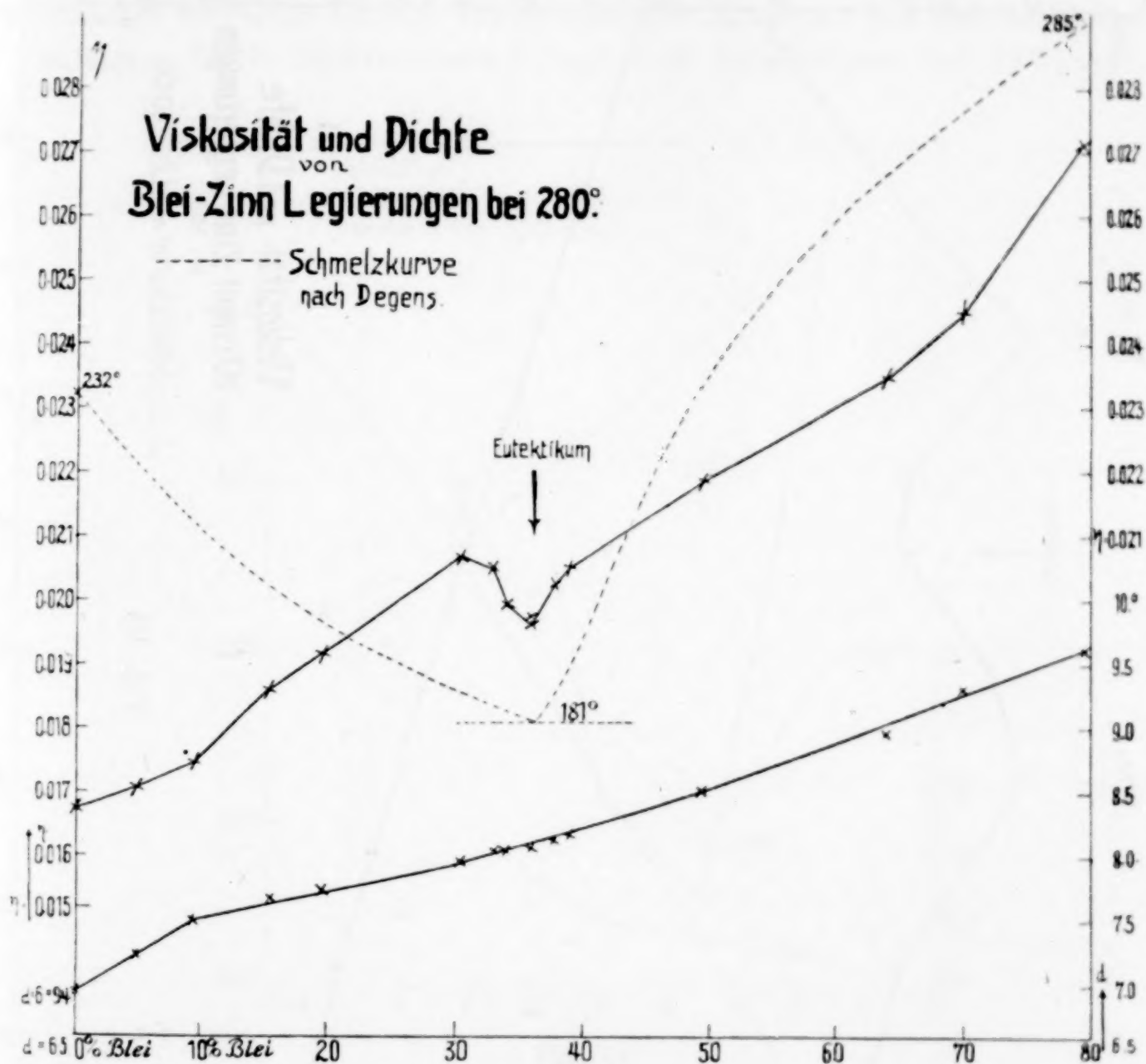


Fig. 9.

Eutektikum bei 37.1 Gewichtsprozent Blei, während DEGENS<sup>2</sup> mittels der thermischen Analyse 35.9% Blei fand. Die untersuchten Legierungen im Gebiet des Minimums enthielten 32.99, 34.45, 36.08 und 37.78% Blei. Drei Versuche an der 36%igen Legierung ergaben für diese den kleinsten Reibungswert; das Minimum entspricht also vollkommen dem von DEGENS angegebenen Eutektikum (Fig. 9).

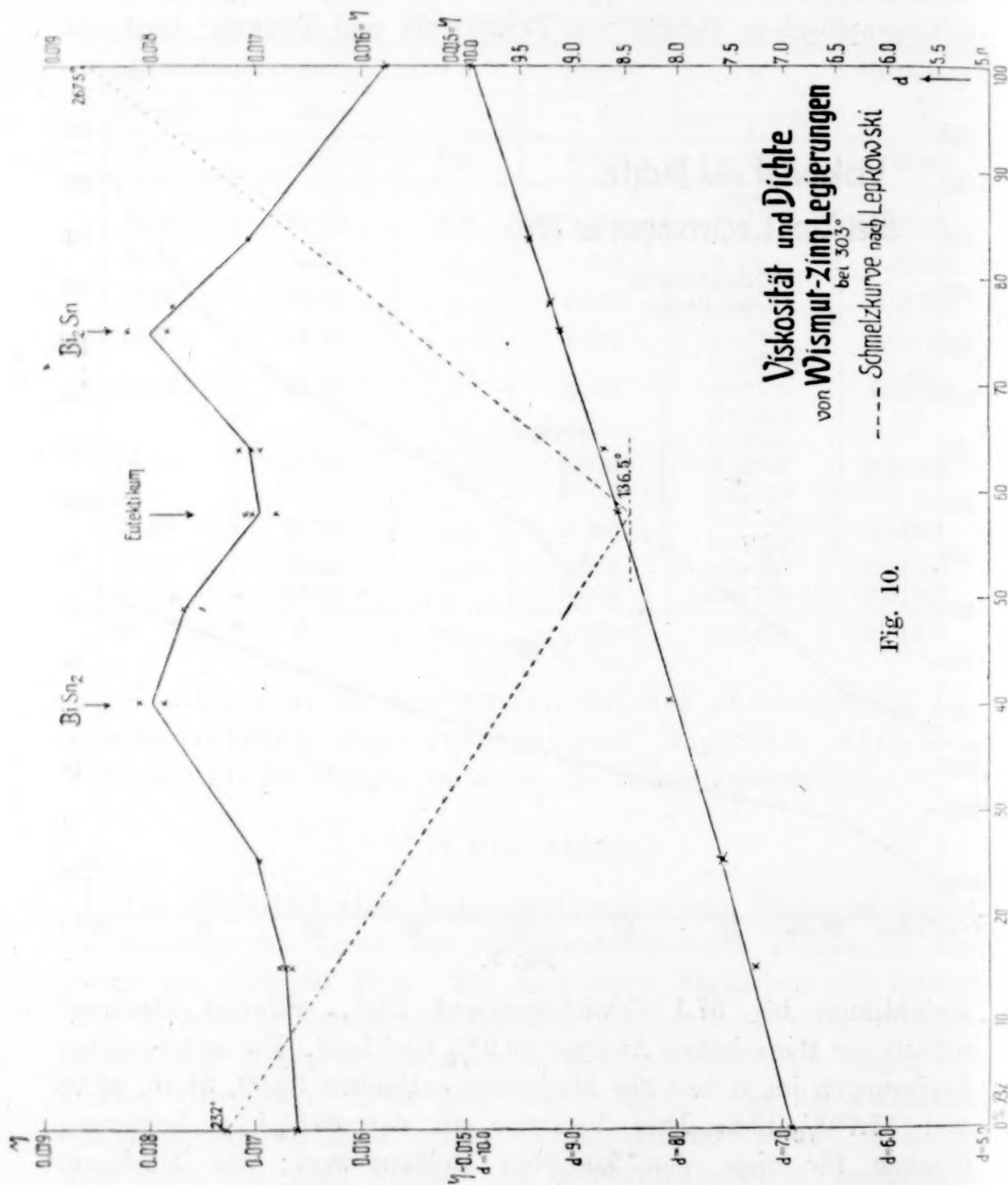
<sup>1</sup> *Phil. Trans. A.* **209** (1908), 89.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 138.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 93.

## c) Zinn-Wismut.

Bei  $303^{\circ}$  liegen alle Viskositäten dieser Legierungsreihe oberhalb des Wertes für Wismut, dessen Reibung bei dieser Temperatur kleiner ist als diejenige des Zinns. Die Kurve weist bei 40 und 75%



Wismut zwei Spitzen auf; dazwischen liegt ein gleichfalls dem Eutektikum entsprechendes Minimum. Nach LEPKOWSKI<sup>1</sup> enthält das

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 59 (1908), 286.



Eutektikum 58% Wismut, nach MAZOTTO<sup>1</sup> ebenfalls. Die Legierung, welche die kleinste Reibung aufwies, bestand aus 58.07% Wismut und 41.93% Zinn. Die entsprechende Viskosität war jedoch in diesem Fall größer als diejenige der reinen Bestandteile.

#### d) Blei-Antimon.

Am auffälligsten trat das eutektische Minimum bei Blei-Antimon zutage. Nach GONTERMANN<sup>2</sup> liegt das Eutektikum bei 13% An-

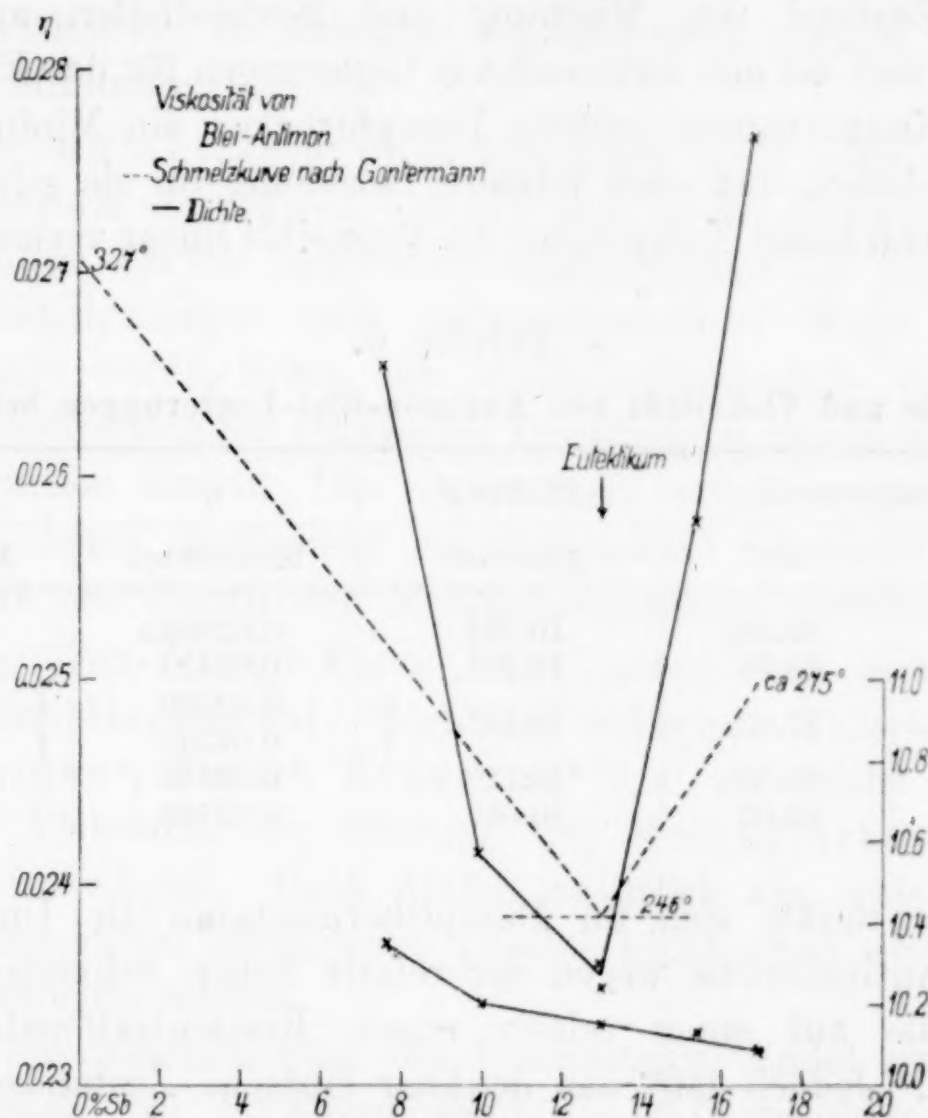


Fig. 11.

timon; für 12.97% wurde  $\eta = 0.02354$  gefunden. Zu beiden Seiten steigt die Kurve äußerst steil an; bei 17% Antimon erreicht  $\eta$  den Wert 0.02768. Auf 1% Konzentrationsunterschied steigt die Reibung also um 0.001 cgs Einheiten, d. h. um 4% ihres Mittelwertes in diesem Gebiet. Das extreme Gefäll mag auf der großen Verschiedenheit der sich gegenseitig beeinflussenden Komponenten beruhen. Vielleicht trägt auch der Umstand, daß die Temperatur bei der

<sup>1</sup> Mem. R. Ist. Lombardo 16 (1886—91), 1.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 55 (1907), 419.

Viskositätsmessung ( $292^{\circ}$ ) nur wenig über dem Schmelzpunkt des Eutektikums lag ( $246^{\circ}$ ), dazu bei, daß das Minimum viel stärker hervortritt als bei Blei-Zinn, wo die Untersuchungstemperatur ( $280^{\circ}$ ) etwa  $100^{\circ}$  höher lag als der Erstarrungspunkt des Eutektikums ( $181^{\circ}$ ). Nach O. FAUST<sup>1</sup> verhält sich die Viskosität umgekehrt wie der Dampfdruck, sie nimmt ab mit zunehmender Dissoziation der Moleküle. Bei Gemischen nähert sie sich mit steigender Temperatur dem additiv berechneten Wert, da sich die Unterschiede im molekularen Zustand von Mischung und Bestandteilen ausgleichen.<sup>2</sup> Nachdem sich bei den untersuchten Legierungen für das Eutektikum, also die Konzentration größten Dampfdruckes, ein Minimum ergab, ist anzunehmen, daß auch letztere Beziehung für sie gilt, d. h. daß bei genügend hoher Temperatur die Viskosität linear verlaufen würde.

Tabelle 6.

**Dichte und Viskosität von Antimon-Blei-Legierungen bei  $292^{\circ}$ .**

Gewichtsprocente		Dichte $d$	$\eta$	$\eta$
Antimon	Blei	gefunden	beobachtet	Mittelwert
7.61 <sub>s</sub>	92.38 <sub>s</sub>	10.394	0.02654	0.02654
10.02	89.98	10.201	0.02413	0.02413
12.97	87.03	10.157	0.02360	} 0.02354 <sub>s</sub>
			0.02349	
15.40	84.60	10.129	0.02579	0.02579
16.95	83.05	10.087	0.02768	0.02768

Leider mußte sich im Dampfthermostaten die Untersuchung der Blei-Antimonreihe wegen der relativ hohen Schmelzpunkte der Bestandteile auf einen relativ engen Konzentrationsbereich beschränken. Jedoch läßt das denkbar einfache Zustandsdiagramm<sup>3</sup> für den übrigen Teil schwerlich irgendwelche Anomalien erwarten.

**V. Rückschlüsse auf die Konstitution.**

1. Zwischen der Viskosität fester und geschmolzener Metalle muß ein fundamentaler Unterschied bestehen. Während die Reibung fester Metalle mit steigender Temperatur,

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97; s. auch SMILES, *Chemische Konstitution und physik. Eigenschaften*, p. 103ff.

<sup>2</sup> GONTERMANN, l. c.; vgl. BORNEMANN, l. c.

<sup>3</sup> TREITSCHKE, *Zeitschr. phys. Chem.* **58**, 425; DUNSTAN, *Trans. Chem. Soc.* **85**, 817; **87**, 11; **91**, 83.



also mit zunehmender Wärmeoszillation, immer mehr wächst, fällt sie vom Schmelzpunkt an anfangs rasch, später langsamer ab. Die Temperaturkoeffizienten sind bei beiden Aggregatzuständen in der Nähe des Schmelzpunktes am größten.

DUNSTAN<sup>1</sup> hat nach der Dehnungsmethode von TROUTON<sup>2</sup> die Viskosität fester Blei-Zinn-Legierungen untersucht und die Reibung der Legierungen größer gefunden als die der Komponenten. Das Eutektikum besitzt nach DUNSTAN in festem Zustand ein Maximum der Viskosität, in flüssigem dagegen nach meinen Beobachtungen ein Minimum.

2. Das Eutektikum unterscheidet sich also auch in geschmolzenem Zustande scharf von allen anderen Konzentrationen. Da die molekulare Beschaffenheit der Legierungen auf thermoanalytischem und mikrographischem Wege ziemlich genau studiert wurde, ließen sich durch umfassendere Viskositätsmessungen wahrscheinlich allgemeine Beziehungen zwischen Reibung und Konstitution finden. Die Legierungen verhalten sich wie Gemische, bei denen mindestens ein Bestandteil assoziiert ist; das Minimum ist auf Zerfall der Molekularaggregate zurückzuführen.<sup>3</sup>

3. Die Zinn-Wismut-Kurve weist neben dem eutektischen Minimum zwei Maxima auf. Nach den bisherigen Untersuchungen von TREITSCHKE<sup>4</sup>, FAUST<sup>5</sup>, KURNAKOW<sup>6</sup> u. a. entspricht eine abnorm hohe Viskosität der Bildung von Molekularkomplexen bzw. -Verbindungen. Doch dürfen natürlich die meist an organischen Gemischen gefundenen Gesetze nicht ohne weiteres auf Metalle übertragen werden.

In der Zusammenstellung von BORNEMANN<sup>7</sup> findet sich jedoch die Vermutung, bei 30 Atomprozent (= 42 Gewichtsprozent) Bi bestehe eine Verbindung  $\text{BiSn}_2$ . D. MAZOTTO<sup>8</sup> bestimmte nämlich die Abkühlungszeiten einer Reihe von Sn-Bi-Legierungen und fand bei 95° eine Wärmetönung, welche einer Umwandlung in festem Zustande entspricht. Dieser Effekt wird bei 30 Atomprozent Bi

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Proc. R. Soc.* **77** (1906), 426; *Phil. Mag.* [6] **8** (1909), 538.

<sup>3</sup> DUNSTAN, *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **58** (1907), 425.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **83**, 481; **88**, 401; *C. B.* 1913 und 1914.

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> *Mem. R. Ist. Lombardo* **16**, 1.

am größten und läßt nach BORNEMANN keine andere Deutung zu, als die Bildung einer Verbindung  $\text{BiSn}_2$ . (Bei BORNEMANN steht  $\text{Bi}_2\text{Sn}$ ; nach dem Diagramm und nach MAZOTTOS Originalarbeit muß es jedoch heißen  $\text{BiSn}_2$ .)

Noch wahrscheinlicher scheint mir die Existenz dieser Verbindung aus MAZOTTOS Schmelzwärmen hervorzugehen. Trägt man diese als Funktion der Konzentration auf, so fallen sie auf der Zinnseite bis etwa 33% Bi, erreichen dann ein Maximum bei 42.5% und fallen darauf steil zum Eutektikum ab.

Das bei 40% Wismut gefundene Reibungsmaximum entspricht also höchstwahrscheinlich der auf thermischem Wege gefundenen Verbindung. (Bei 42.5% wurde keine Messung gemacht.)

Danach war zu vermuten, daß auch das zweite Viskositätsmaximum bei 75% Wismut auf Bildung einer Verbindung beruhte. In der Tat würde die Konzentration 77.8% Wismut und 22.2% Zinn der Formel  $\text{Bi}_2\text{Sn}$  entsprechen. MAZOTTO hat im Gebiet von ca. 75% Wismut keine Schmelzwärmen gemessen; dagegen sind die Umwandlungswärmen im festen Zustand hier relativ groß, wenn auch das Maximum weniger ausgeprägt ist als bei 40%. Die vorliegende Untersuchung bezweckte kein systematisches Aufsuchen von Verbindungen; doch scheint deren Existenz an den bezeichneten Stellen ziemlich sicher erwiesen zu sein.

## VI. Parallelen mit anderen Schmelzen.

1. Die Viskosität von Metallen und Legierungen hängt nach S. 23 und 36 vom Abstand der Versuchstemperatur vom Schmelzpunkt ab. Damit stimmt, außer der von FAUST gefundenen Beziehung zum Dampfdruck, auch das Resultat einiger Messungen von LORENZ<sup>1</sup> an Metallsalzen überein. Er fand, daß Kalium- und Natriumsalze bei gleicher Entfernung von ihrem Schmelzpunkt annähernd gleiche Viskosität besitzen. Auch RELLSTAB<sup>2</sup> nimmt an, daß die Viskositäten organischer Substanzen nur bei gleichem Abstand von ihren Schmelzpunkten streng vergleichbar sind.

2. Über die Viskosität geschmolzener Mischungen hat auch TREITSCHKE<sup>3</sup> viele Versuche angestellt. Er konstatierte die Existenz von Verbindungen im flüssigen Zustand; bei höheren Tem-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 79 (1912), 97.

<sup>2</sup> Diss. Bonn 1868.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 425.



peraturen zerfallen sie jedoch allmählich, so daß sich die Viskosität der auf Grund der Mischungsregel berechneten Kurve nähert.

BECK<sup>1</sup> benützte die Viskosität als Kriterium für die Existenz flüssiger Racemate, resp. für den Zerfall der inaktiven Gemische in ihre aktiven Bestandteile beim Schmelzen.

Die innere Reibung von Schmelzen ist also ein empfindlicher Nachweis für unstabile Verbindungen; dasselbe gilt von Lösungen. Nach KANITZ<sup>2</sup> erkennt man die Bildung von Komplexsalzen beim Mischen wässriger Lösungen an der abnorm hohen Viskosität. KURNAKOW<sup>3</sup>, DUNSTAN<sup>4</sup> u. a. konnten in Gemischen organischer Substanzen durch sehr hohe Reibungsmaxima die Bildung von Molekularverbindungen nachweisen. Dies alles spricht dafür, daß auch die bei Legierungen auftretenden Maxima von Verbindungen herrühren, um so mehr, wenn, wie bei Zinn-Wismut, noch thermische Gründe dafür vorliegen und die Konzentration so einfachen Formeln, wie  $\text{BiSn}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Sn}$ , entspricht.

3. Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß K. BORNEMANN und P. MÜLLER<sup>5</sup> die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Legierungen untersucht haben. Die elektrische Leitfähigkeit verläuft im System Blei-Zinn, mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen, nahezu linear. Verbindungen, welche sonst im Leitfähigkeitsdiagramm durch einen ausgezeichneten Punkt markiert sind, wurden in dieser Reihe nicht gefunden. Die Resultate dieser Untersuchung sind durch BORNEMANN und RAUSCHENPLAT<sup>6</sup> bestätigt und erweitert worden. Die Autoren konnten in anderen Systemen bei steigender Temperatur die zunehmende Dissoziation von Verbindungen, wie  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ , am Verschwinden des ausgezeichneten Punktes verfolgen. W. GUERTLER<sup>7</sup> hat die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit zusammengestellt. Allgemeine Beziehungen zwischen Viskosität und Leitfähigkeit derselben Typen von Legierungen konnten bis jetzt nicht gefunden werden.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 670.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 336.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **83**, 481; **88**, 401.

<sup>4</sup> *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817; **87** (1905), 11; **91** (1907), 83; *Proc. Chem. Soc.* **23** (1907), 19.

<sup>5</sup> *Metallurgie* **7**, 369—408; C. B 1910.

<sup>6</sup> *Metallurgie* **9** [15] 473; [16] 505 (1914).

<sup>7</sup> *Z. anorg. Chem.* **51**, 397.

### E. Zusammenfassung.

1. Die Viskosität von reinstem „Kahlbaum“-Quecksilber sowie von geschmolzenem Zinn und Wismut wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen, ebenso die innere Reibung von Schmelzen der Legierungsreihen Pb-Sn, Bi-Sn und Pb-Sb bei konstanter Temperatur. Es wurden absichtlich lauter solche Legierungen gewählt, deren Zustandsdiagramm sich in typischer Weise aus zwei Geraden zusammensetzt, welche sich im eutektischen Punkt schneiden.

2. Im Zusammenhang mit den Viskositätsmessungen wurden die Dichten der geschmolzenen Metalle und Legierungen nach der Auftriebsmethode bestimmt.

3. Die Messungen der inneren Reibung wurden in einem Kapillarapparat aus schwer schmelzbarem Glase nach POISEUILLES Methode ausgeführt. Zur Verhinderung der Oxydation der Schmelzen diente Wasserstoff. Die Temperatur wurde durch einen elektrisch geheizten Siedethermostaten eigener Konstruktion konstant gehalten; in einzelnen Fällen trat an dessen Stelle ein Heraeus-Ofen.

4. a) Die für reines Quecksilber gefundene Viskosität-Temperatur-Kurve bestätigt die Messungen von KOCH, welcher gleichfalls die Durchflußmethode angewandt hat.

b) Die Messungen an Zinn und Wismut ergeben dagegen beträchtlich niedrigere Werte der Viskosität, als die von FAWSITT aus dem Dämpfungsdekrement einer in der Schmelze schwingenden Scheibe ermittelten Zahlen.

5. Es wurde auf Grund systematischer vergleichender Messungen mit Kapillaren von verschiedener Weite gezeigt, daß sich dann — aber nur dann — ein von der Weite der Kapillare völlig unabhängige Viskosität ergibt, wenn bei der Berechnung die „HAGENBACHSche Korrektur“ in Rechnung gezogen wird.

6. Die innere Reibung von Zinn (280 — 389 °) und Wismut (280 — 365 °) nimmt mit steigender Temperatur nahezu linear ab; bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt ist für Wismut der Temperaturkoeffizient kleiner als für Quecksilber und Zinn.



7. Die Viskosität der untersuchten geschmolzenen Legierungen läßt sich nicht nach der Mischungsregel berechnen; sie ist teils größer, teils kleiner als diejenige der reinen Komponenten.

8. Dem Eutektikum entspricht bei den beobachteten Temperaturen stets ein Minimum der inneren Reibung; bei Blei-Antimon tritt dies besonders stark hervor.

9. In der Zinn-Wismut-Reihe finden sich außerdem zwei Maxima, deren Konzentration den Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Sn}$  und  $\text{BiSn}_2$  genau entspricht.

Daß die letztere Verbindung existieren muß, ist von K. BORNE-MANN an Hand der von MAZOTTO gemessenen Daten der Schmelzwärmen nachgewiesen worden. Für den Konzentrationsbereich von  $\text{Bi}_2\text{Sn}$  fehlen bisher Messungen der Schmelzwärme. Das Studium der Viskosität von Legierungsschmelzen führt somit zum Nachweis von chemischen Verbindungen in der Schmelze, welche sich aus der Schmelzkurve allein nicht ermitteln lassen.

10. Die Dichte-Konzentrationskurven verlaufen dagegen nahe linear. Die Maxima und Minima der Viskosität-Konzentrationskurven rühren also nicht etwa von entsprechenden Extremwerten der Dichten her.

### Nachtrag.

Nach Abschluß dieser Arbeit bekam ich Kenntnis von einer in der Internationalen Zeitschrift für Metallographie erschienenen Abhandlung „Experimentelle Bestimmungen der Viskosität bzw. Dichte einiger geschmolzener Metalle und Legierungen“ von R. ARPI. Da die in Stockholm durchgeführte Untersuchung teilweise auch von mir verwendete Metalle betrifft, möchte ich kurz auf einige Vergleichspunkte hinweisen. Die von R. ARPI bestimmten Viskositäten von reinem Zinn und Blei sowie von einigen Blei-Zinn-Legierungen sind durchweg niedriger als die von mir für die entsprechende Temperatur gefundenen Werte. Der Unterschied beträgt für Zinn von etwa  $300^\circ$  z. B.  $0.0166 - 0.0111 = 0.0055 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ , für Wismut von etwa  $280^\circ$   $0.0162 - 0.0146 = 0.0016 \text{ cm}^{-1} \text{ g sek.}^{-1}$ , also bis 33% meiner Resultate.

<sup>1</sup> Bd. 5, Heft 3 (Januar 1914), p. 142.

Ein Vergleich der experimentellen und rechnerischen Methoden gibt jedoch Aufschluß über die Abweichung.

1. Der von R. ARPI verwendete Thermostat, ein elektrisch geheiztes Glasrohr, zeigte die auch von mir beim Heräus-Ofen beobachteten Nachteile; die Temperatur war nur auf eine sehr kurze Strecke (13 cm) annähernd konstant. Der Verfasser mußte daher sehr kurze Kapillaren verwenden, während im Dampfthermostaten auf einer Strecke von 22 cm nur Unterschiede von 0—5° auftraten. Der Kapillarapparat von ARPI faßte nur 1.5 ccm Metall, so daß die Durchflußzeit für Quecksilber 12.76, für andere Metalle höchstens 20 sek. betrug.

2. Die einzelnen Zeitmessungen differieren bis zu 1 sek, d. h. 6% ihres Mittelwerts.

ARPI macht keine Angaben über die Genauigkeit seiner Versuche; sie gründen sich auf Zeitmessungen an Quecksilber, dessen Viskosität der Tabelle von KOCH entnommen wurde.

3. Der Hauptgrund für die niedrigeren Werte von ARPI liegt in der Art der Berechnung. Er benützte die Formel

$$\eta' = \frac{\eta z' \sigma'}{z \sigma},$$

wobei die HAGENBACHSche Korrektur vernachlässigt wird. Aus den auf S. 14 dargelegten Gründen war dies bei meinen Messungen nicht zulässig. Da ARPI mit sehr kurzen Kapillaren arbeitete, wird das Korrektionsglied für seine Bestimmungen groß und sehr verschieden für Metalle verschiedener Dichte. Seine Größe kann aus den Angaben von ARPI berechnet werden; ich habe dies an vier von seinen Resultaten durchgeführt und auch einige meiner Versuche ohne die Korrektur ausgerechnet. Dabei ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der Resultate bei beiderseitiger Berücksichtigung der Korrektur. (Tabelle 7.)

Die von R. ARPI für Zinn von 299° und Wismut von 366° gefundenen Resultate liegen über seiner Kurve der Mittelwerte, während die beiden anderen mit ihr zusammenfallen. Je genauer offenbar die Messungen sind, desto besser stimmen die korrigierten Resultate überein; die bleibenden Abweichungen sind aus den oben angeführten Gründen leicht erklärlich. Für ARPIS Bestimmungen ist die Korrektur durchweg größer als für die meinigen. Wie man



aus der folgenden Tabelle 7 ersieht, weichen die nicht korrigierten Werte viel stärker voneinander ab als die korrigierten.

Tabelle 7.

**Berechnung der Viskosität  
ohne und mit der Hagenbachschen Korrektur.**

	$\eta$ ohne Korrektur	$\eta$ mit Korrektur	Differenz
Zinn:			
1. R. ARPI: 299 <sup>0</sup> angeg. Eigene Messung 296 <sup>0</sup>	0.0111 0.01388	umgerechnet 0.01586 0.01664	} ca. 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2. R. ARPI: 360 <sup>0</sup> angeg. Eigene Messung 357 <sup>0</sup>	0.0103 0.01339	umgerechnet 0.01397 0.01420	
Wismut:			
1. R. ARPI: 366 <sup>0</sup> angeg. Eigene Messung 365 <sup>0</sup>	0.0130 0.01425	umgerechnet 0.0154 0.01455	} ca. 6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2. R. ARPI: 335 <sup>0</sup> angeg. Eigener Wert, interpol.	0.0131 —	umgerechnet 0.01565 0.01515	

Für die Notwendigkeit der Korrektur scheint mir außer obiger Tabelle noch der folgende Versuch von mir mit Zinn von 280° zu sprechen:

	$\eta$ ohne Korrektur	$\eta$ mit Korrektur
Enge Kapillare	0.01572	0.01674
Weite Kapillare	0.01433	0.01682
Differenz	+ 0.00139 = 10%	- 0.00008 = 0.2%

Die mit Kapillaren von ganz verschiedenen Radien erhaltenen Werte stimmen bei Anwendung der Korrektur vollständig überein, während sich ohne letztere eine Differenz von 10% ergibt. Das mit einer weiten Kapillare gewonnene Resultat nähert sich bei Berücksichtigung des Korrektionsgliedes dem mit der engen Kapillare gemessenen Wert; da dieser als der genauere anzusehen ist, rechtfertigt sich aus diesem wie aus den vorhergehenden Gründen die Anwendung der HAGENBACHSchen Korrektur.

4. Aus der Reihe der Blei-Zinn-Legierungen untersuchte R. ARPI fünf Konzentrationen, worunter die eutektische, bei wechselnden Temperaturen zwischen 211° und 540°. Daraus berechnete er die Viskositäts-Konzentrationskurven für 300°, 400° und 500°. Die dem Eutektikum (36%) zunächstliegenden Konzentrationen sind jedoch relativ weit von ersterem entfernt (etwa 28 und 53 Gewichtsprozente), so daß das von mir beobachtete Minimum bei 280° ARPI

bei 300° offenbar entging; ob es bei höheren Temperaturen noch auftritt, ist höchst zweifelhaft. Es wäre interessant, die Frage weiter zu verfolgen; sehr wahrscheinlich ist die Viskosität wie die Leitfähigkeit ein vorzügliches Mittel zur Bestimmung der Entmischungstemperatur flüssiger Legierungen.

Basel. Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1915.



## Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. V.<sup>1</sup>

VON WILHELM PRANDTL.

### Verbindungen, welche Molybdänsäure und selenige Säure enthalten.

Experimentell bearbeitet in Gemeinschaft mit W. VON BLOCHIN.

Mit 4 Figuren im Text.

Wie schon in der zweiten Abhandlung<sup>2</sup> auseinandergesetzt wurde, verspricht die Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden, die sonst zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Konstitution chemischer Verbindungen herangezogen werden, auf dem Gebiete der heteropolysauren Salze keine entscheidenden Erfolge. Aus diesem Grunde habe ich, gemeinsam mit meinen Mitarbeitern, den Versuch unternommen, die Konstitution dieser Verbindungen auf rein chemischem Wege durch Anwendung von Substitutionsmethoden aufzuklären, also auf einem Wege, der in der organischen Chemie zu den größten Erfolgen geführt hat. Es sollte festgestellt werden, ob sich in den heteropolysauren Salzen gewisse Bestandteile durch andere gleichwertige Atome oder Atomgruppen ersetzen lassen, ohne daß der Charakter der Verbindung verloren geht, wie weit diese Substitution möglich ist, und besonders auch, welche Substitutionen unmöglich sind. Besitzt man eine vollständige Kenntnis dieser Verhältnisse, so muß es möglich sein, Schlüsse auf den Bau des ursprünglichen Moleküls zu ziehen.

Die Hexavanadate vereinigen sich einerseits mit seleniger Säure, andererseits mit Molybdaten zu gut charakterisierten heteropolysauren Salzen. Es fragt sich nun, existieren Verbindungen, in denen an Hexavanadat selenige Säure und Molybdat zugleich gebunden ist, bzw. kann man in den Hexavanadatmolybdaten Molybdänsäure durch selenige Säure ersetzen, und bis zu welchem Grade. Ehe diese Frage beantwortet werden kann, ist es notwendig, das gegenseitige

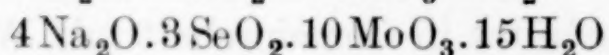
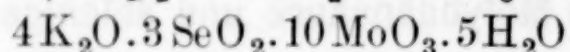
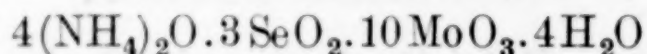
<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. **73** (1912) 223; **79** (1912) 97; Ber. **48** (1915) 692; Z. anorg. Chem. **92** (1915) 198.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. **79** (1912) 97.

Verhalten von Molybdänsäure und seleniger Säure untereinander zu kennen. Die Angaben, die sich hierüber in der Literatur finden, sind sehr dürftig und, wie sich gezeigt hat, zum größten Teil unrichtig.

### I. Allgemeiner Teil.

E. PÉCHARD<sup>1</sup> hat durch Einwirkung von seleniger Säure auf Alkalimolybdate Molybdatselenite erhalten, denen er die Formeln



zuschreibt. Durch Umsetzung dieser Salze mit Bariumchlorid stellte er das analoge Bariumsalz und aus diesem und Schwefelsäure die „freie“ molybdänselenige Säure dar. Außer diesen Verbindungen sollen noch molybdänreichere existieren; das Ammoniumsalz dieser Gruppe soll nach der Formel  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sein.

Außer PÉCHARD hat nur noch WOLCOTT GIBBS<sup>2</sup> die Darstellung von Molybdatseleniten versucht. Durch Kochen des gelben Kalium-1-12-phosphatmolybdats mit Kaliumselenit erhielt er ein offenbar uneinheitliches Salz, dem er die unwahrscheinliche Formel  $17\text{MoO}_3 \cdot 6\text{SeO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{O}$  gibt.

Nach PÉCHARD sollen die Molybdatselenite den gleichfalls von ihm entdeckten Molybdatsulfiten analog zusammengesetzt sein. Nun hat ROSENHEIM<sup>3</sup> gezeigt, daß die Formeln, welche PÉCHARD den letzteren zuschrieb, unrichtig sind; der Schluß, daß dann auch dessen Formeln für die analogen Selenverbindungen nicht richtig sein können, lag nahe. Wir haben in der Tat gefunden, daß eine Gruppe von Molybdatseleniten in ihrer Zusammensetzung den Molybdatsulfiten in der ROSENHEIMSchen Formulierung analog ist. Wir haben ferner gefunden, daß außerdem noch andere Molybdatselenite existieren, und daß die Molybdatselenite große Ähnlichkeit mit den Molybdatsphosphaten zeigen.

Säuert man alkalische Lösungen, die Molybdänsäure und selenige Säure enthalten, schwach an (z. B. mit Essig- oder Salpetersäure), oder versetzt man Alkaliparamolybdatlösungen mit überschüssiger

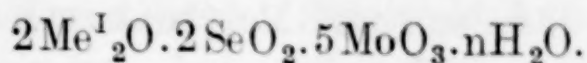
<sup>1</sup> *Compt. rend.* **117** (1893) 104.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* **17** (1895) 177.

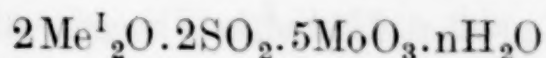
<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **7** (1894) 176; **15** (1897) 180.



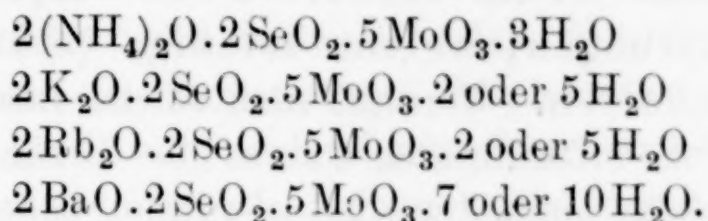
seleniger Säure, so kristallisieren aus diesen Lösungen Salze von der allgemeinen Formel



Sie sind also nach Bildungsweise und Zusammensetzung völlig analog den Molybdatsulfiten, denen nach ROSENHEIM die allgemeine Formel

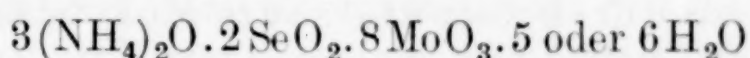


zukommt. Dargestellt wurden von uns folgende Salze:

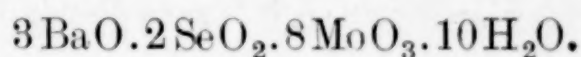


Das Natrium- und das Lithiumsalz sind so leicht löslich, daß sie nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

Das Ammonium-2,5-selenitmolybdat ist unbeständig; es geht bei längerem Stehen in der Mutterlauge, besonders in der Wärme in das Ammonium-2,8-selenitmolybdat

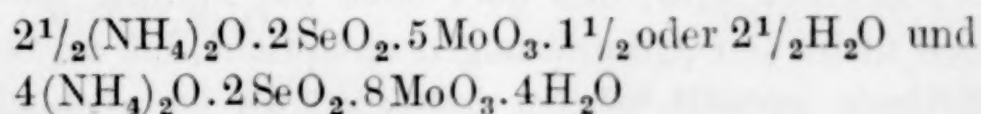


über. Es zeigt also ganz dasselbe Verhalten, welches ROSENHEIM an dem entsprechenden Sulfitmolybdat  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  beobachtet hat; dieses bildet sich ebenfalls nur bei rascher Kristallisation bei niedriger Temperatur und geht bei längerem Verweilen in der Mutterlauge, besonders in der Wärme, in das Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  über. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Bariumchlorit erhielten wir auch das Barium-2,8-selenitmolybdat.

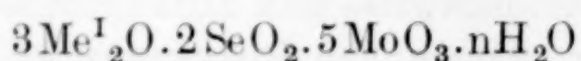


Andere Salze vom Typus  $3\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , insbesondere ein Kaliumsalz, wurden nicht beobachtet. Das Kalium-2,5-selenitmolybdat ist durchaus beständig und lagert sich nicht in ein 2,8-Salz um; bei dem Versuche, das Kalium-2,8-selenitmolybdat auf analoge Weise wie das Ammoniumsalz des gleichen Typs darzustellen, kristallisierte lediglich das schwerlösliche Kaliumtrimolybdat  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus (s. S. 67).

Die Selenitmolybdate der beiden genannten Typen sind offenbar saure Salze, die durch Hydrolyse von basischeren entstehen; es wurden wiederholt die basisreicheren Salze

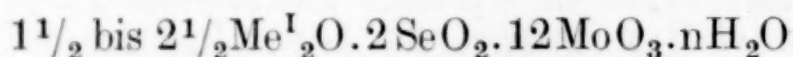


erhalten. Mit zunehmender Basizität steigt die Löslichkeit der Salze und das Bestreben, in Selenit und Molybdat zu zerfallen; es ist möglich, daß auch Salze vom Typus



existieren, sich ihrer großen Löslichkeit wegen aber nicht von ihren Zerfallsprodukten abtrennen lassen.

Bemerkenswert ist das Verhalten von Salpetersäure gegen alkalische Lösungen, welche selenige Säure und Molybdänsäure enthalten. Versetzt man solche Lösungen mit wenig Salpetersäure, so kristallisieren daraus die bekannten 2,5-Selenitmolybdate bzw. das Ammonium-2,8-selenitmolybdat aus. Säuert man aber stark mit Salpetersäure an, so färbt sich die Lösung gelb und es fällt ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, der sich in überschüssiger Salpetersäure im allgemeinen nicht löst und, wenn die Lösung einen Überschuß an Molybdänsäure enthielt, fast alles in der ursprünglichen Lösung vorhandene Selen enthält. Selenige Säure wird also durch salpetersaure Molybdänsäurelösung ähnlich wie die Phosphorsäure gefällt. Es ist uns nicht gelungen, den gelben Niederschlag in kristallisierter Form zu erhalten; seine Zusammensetzung entspricht nicht der des gelben Ammonium-1,12-phosphatmolybdates. Er enthält auf ein Molekül  $\text{SeO}_2$  nur sechs Moleküle  $\text{MoO}_3$ , auch wenn bei seiner Darstellung ein großer Überschuß an Molybdat angewendet wurde. Seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel



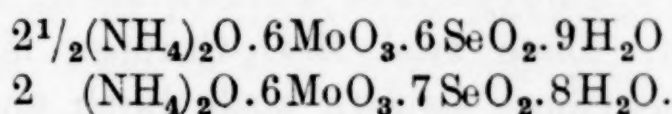
wiedergeben. Der Wassergehalt ist sehr schwankend, je nach der Temperatur, bei der das Salz getrocknet wurde. Der Niederschlag ist schwer auszuwaschen und neigt dazu, kolloidal in Lösung zu gehen; durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird er verändert (s. unten).

In der Literatur ist nirgends erwähnt, daß die selenige Säure durch Molybdänsäure in salpetersaurer Lösung gefällt wird. Wir haben Versuche darüber angestellt, ob diese Fällung unter den für die Fällung der Phosphorsäure günstigsten Bedingungen quantitativ ist. Es wurde gefunden, daß im allgemeinen zwar der größte Teil des Selens ausgefällt wird, daß aber doch die Fällung unter diesen Bedingungen nicht den Anforderungen entspricht, die an eine quantitative Methode gestellt werden müssen. Es ist aber nicht aus-



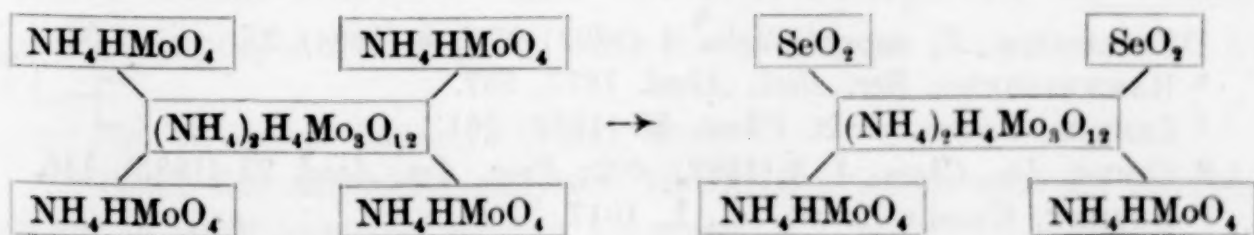
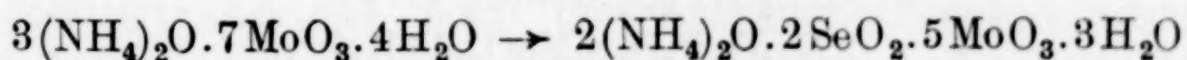
geschlossen, daß sich Versuchsbedingungen ermitteln lassen, unter denen die Fällung der selenigen Säure als Ammonium-1,6-selenitmolybdat quantitativ ist. Indes scheint für eine derartige Methode zur Abscheidung der selenigen Säure kein Bedürfnis zu bestehen. Von analytischer Bedeutung ist aber die Tatsache, daß die quantitative Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphatmolybdat bei Gegenwart von seleniger Säure Schwierigkeiten bereitet.

Der in den Selenitmolybdatlösungen durch Salpetersäure hervorgerufene Niederschlag geht teilweise oder vollständig wieder in Lösung, wenn man die Salpetersäure tropfenweise unter Kochen zusetzt und wenn die Lösung noch selenige Säure enthält. Der Niederschlag löst sich um so leichter in Salpetersäure, je reicher die Lösung an seleniger Säure ist; in stark  $\text{SeO}_2$ -haltigen Lösungen bringt Salpetersäure überhaupt keinen Niederschlag mehr hervor. Bei der Kristallisation scheiden sich aus diesen stark salpetersauren Lösungen gelblichweiße kristallinische Salze aus, die einer neuen Klasse von Selenitmolybdaten angehören. Nach ihrer Bildungsweise aus stark salpetersaurer Lösung ist anzunehmen, daß diese Salze Hexamolybdat-selenite sind; sie enthalten auf 6 Moleküle  $\text{MoO}_3$  6 oder 7 Moleküle  $\text{SeO}_2$ . Wir haben bisher folgende Salze erhalten:



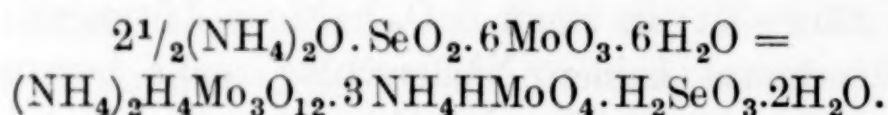
Das Studium dieser Salze ist noch nicht abgeschlossen; sie sollen im Zusammenhang mit anderen ähnlichen Verbindungen noch der Gegenstand eingehender Untersuchung sein.

Was die Konstitution der Selenitmolybdate betrifft, so sind zunächst die Salze vom Typus  $2\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nach ihrer Zusammensetzung und ihrer Bildungsweise zweifellos Derivate der Paramolybdate  $3\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Enthalten alkalische  $\text{MoO}_3$ -Lösungen Selenit, so kristallisiert aus den schwach angesäuerten Lösungen nicht Paramolybdat, sondern 2,5-Selenitmolybdat aus, d. h. ein Paramolybdat, in dem 2 Moleküle Monomolybdat durch 2 Moleküle  $\text{SeO}_2$  ersetzt sind. Z. B.:



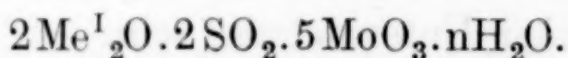
Die  $\text{SeO}_2$ -Gruppen können selbst noch Wasser oder Basis binden; darauf deutet die Existenz wasser- oder basisreicherer Salze hin. Es scheint auch, daß die zentrale Trimolybdatgruppe sowohl als  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{H}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  als auch in der wasserärmeren Form  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11}$  auftritt.

Es ist besonders bemerkenswert, daß im allgemeinen nur zwei  $\text{MoO}_3$ -Gruppen in den Paramolybdaten durch  $\text{SeO}_2$  ersetzbar sind; alle Versuche, mehr als zwei  $\text{SeO}_2$ -Gruppen in das Paramolybdatmolekül einzuführen, sind ergebnislos gewesen (siehe S. 68). Es wurden lediglich Anzeichen dafür beobachtet, daß unter Umständen nur eine Monomolybdatgruppe durch  $\text{SeO}_2$  ersetzt wird unter Bildung des Salzes

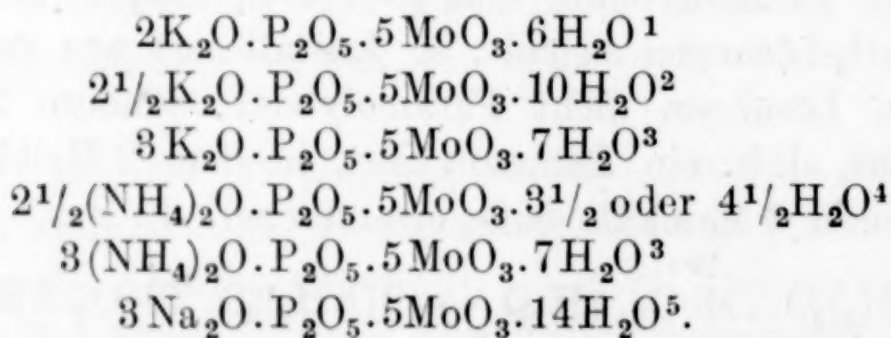


Aber derartige Verbindungen sind offenbar nicht sehr beständig und lassen sich nur in kleinen Mengen nachweisen (s. S. 70).

Es spielen also in den Paramolybdaten zwei  $\text{MoO}_3$ -Gruppen eine andere Rolle als die übrigen fünf. Diese wichtige Tatsache wird bei allen Versuchen, die Konstitution der Paramolybdate aufzuklären, berücksichtigt werden müssen. Diese zwei  $\text{MoO}_3$ -Gruppen lassen sich nicht nur durch selenige Säure, sondern auch durch andere Säuren ersetzen; durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Paramolybdate entstehen die schon erwähnten Sulfitmolybdate ROSENHEIMS:



Aber auch zwei Moleküle Phosphorsäure bzw. Phosphat können an Stelle der zwei Monomolybdatgruppen in das Paramolybdat eintreten, wie die Existenz folgender Salze beweist:



<sup>1</sup> FRIEDHEIM, *Z. anorg. Chem.* 4 (1893) 275; 6 (1894) 33.

<sup>2</sup> RAMMELSBERG, *Ber. Berl. Akad.* 1877, 537.

<sup>3</sup> ZENKER, *Journ. prakt. Chem.* 58 (1853) 261.

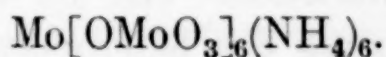
<sup>4</sup> GIBBS, *Am. Chem. J.* 3 (1882), 402; *Proc. Am. Acad.* 21 (1885), 116.

<sup>5</sup> DEBRAY, *Gmelin-Kraut III*, 1, 1017.

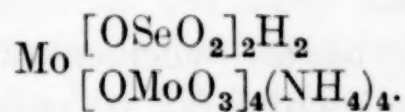


Daß diese Salze auch nach ihrer Bildungsweise den Selenitmolybdaten vollkommen analog sind, wird in der folgenden (6.) Abhandlung gezeigt werden.

Die Tatsache, daß Phosphorsäure und selenige Säure gleichwertig in das Paramolybdatmolekül eintreten können, ist besonders wichtig, weil sie die Unzulänglichkeit der von WERNER, MIOLATI und ROSENHEIM vertretenen Ansicht über die Konstitution der heteropolysauren Salze erneut erweist.<sup>1</sup> Diese Forscher nehmen bekanntlich an, daß z. B. das Ammoniumparamolybdat sich von dem (unbekannten) Ammoniumorthomolybdat  $\text{MoO}_6(\text{NH}_4)_6$ <sup>2</sup> ableitet, indem an die 6 Sauerstoffatome 6  $\text{MoO}_3$ -Gruppen angelagert sind:



Die 2,5-Selenitmolybdate müßten nach dieser Auffassung formuliert werden als

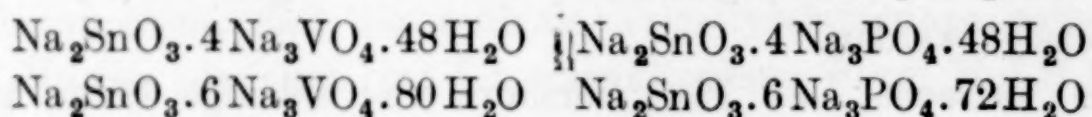


Die Formulierung gibt nicht nur keine Erklärung dafür, daß nur zwei  $\text{MoO}_3$ -Gruppen des Paramolybdates zusammen durch zwei  $\text{SeO}_2$ -Gruppen ersetzbar sind, sie läßt sogar eine noch größere Zahl von Selenigsäurederivaten der Paramolybdate erwarten, als tatsächlich bekannt oder als nach der von mir oben angewandten Paramolybdatformulierung möglich ist. Die schwächste Seite der WERNER-MIOLATISCHEN Auffassung ist aber, daß sie nicht allgemein ist und sich nur mit zweiwertigen Säureanhydriden vom Typus  $\text{XO}_2$  und  $\text{XO}_3$  durchführen läßt, nicht aber mit solchen vom Typus  $\text{X}_2\text{O}_3$  oder  $\text{X}_2\text{O}_5$ . Im besonderen Falle der Anlagerung von Phosphorsäure ist natürlich bei der großen Verwandtschaft des Phosphor-pentoxyds zu Wasser die Anlagerung des Phosphorsäureanhydrids als solchen völlig ausgeschlossen; es könnte sich höchstens um die Anlagerung von Phosphatgruppen  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{PO}_4\text{H}''$  oder  $\text{PO}_4\text{H}_2'$  handeln. Abgesehen davon, daß diese Gruppen nach WERNER koordinativ schon gesättigt sind und damit ihre Anlagerungsfähigkeit schon verloren haben müßten, würde mit ihrer Anlagerung die Basizität der Heteropolysäure steigen. Ich habe schon früher darauf hin-

<sup>1</sup> Vgl. *Z. anorg. Chem.* **79** (1912), 97.

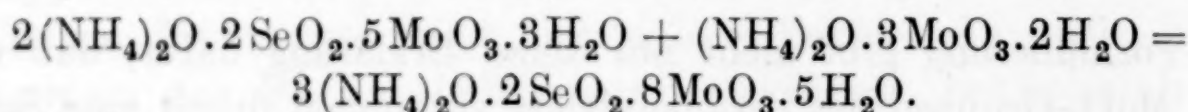
<sup>2</sup> Schon das Ammoniummolybdat  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$  ist unbeständig und bildet sich nur in stark ammoniakalischen Lösungen.

gewiesen, daß man mit Hilfe der WERNER-MIOLATISCHEN Auffassung auch die Konstitution der Stannat-Vanadate und -phosphate<sup>1</sup>

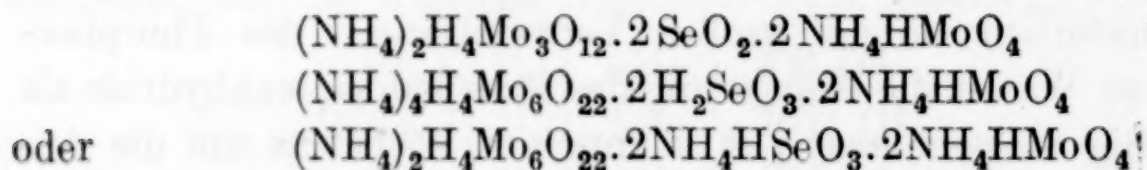


nicht erklären kann. Diese Salze sind bestimmte Verbindungen und gehören trotz ihrer Bildung aus alkalischer Lösung zu den heteropolysauren Salzen; denn es ist durchaus kein Charakteristikum der heteropolysauren Salze, daß sie nur in sauren Lösungen entstehen. Wie die Untersuchungen W. PRANDTL'S und seiner Mitarbeiter über die Vanadatmolybdate und -wolframate ergeben haben, können derartige Verbindungen in alkalischen, neutralen, schwach oder stark sauren Lösungen entstehen. Von der Reaktion der Lösung ist jedoch die Zusammensetzung des heteropolysauren Salzes abhängig und im allgemeinen sind die aus sauren Lösungen entstehenden Salze schwerer löslich und deshalb leichter darstellbar als die Salze aus alkalischen Lösungen.

Die 2,8-Selenitmolybdate scheinen durch Anlagerung von Trimolybdat an 2,5-Selenitmolybdat zu entstehen; z. B.:



Dafür spricht nicht nur die quantitative Zusammensetzung und die Bildungsweise des Ammonium-2,8-selenitmolybdates, sondern auch die Tatsache, daß bei dem Versuche, das Kalium-2,8-selenitmolybdat darzustellen (s. S. 67), lediglich das Kaliumtrimolybdat  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  auskristallisierte, vermutlich weil es viel schwerer löslich ist als seine Selenitverbindung. Es ist wohl anzunehmen, daß das neue Trimolybdatmolekül sich mit der schon vorhandenen zentralen Trimolybdatgruppe zu einer Hexamolybdatgruppe vereinigt:



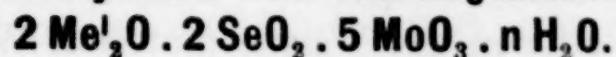
Über die Konstitution der übrigen Selenitmolybdate sollen vorerst keine Vermutungen geäußert werden, ehe nicht weiteres Tatsachenmaterial vorliegt.

<sup>1</sup> Die Deutung, die ROSENHEIM (Z. anorg. Chem. 91 (1915), 76, Anm.) der Angabe PRANDTL'S gibt, daß die Zusammensetzung dieser Verbindungen keine konstante ist, ist irrig; ihre Zusammensetzung ist in demselben Sinne schwankend, wie die der gelben Phosphatmolybdate, die bekanntlich auf 1 Mol. Phosphat 9 bis 12 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthalten können, und doch wird ROSENHEIM sie nicht als Gemische bezeichnen wollen.



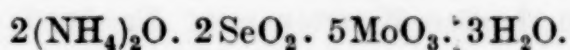
## II. Spezieller Teil.

## A. Selenitmolybdate von der allgemeinen Formel

1. Das Ammonium-2,5-selenitmolybdat  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{SeO}_2 \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 

bildet sich stets, wenn genügend konzentrierte ammoniakalische Lösungen von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SeO}_2$  mit Essig- oder Salpetersäure schwach angesäuert und rasch zur Kristallisation gebracht werden, oder wenn eine gesättigte Lösung von Ammoniumparamolybdat mit überschüssiger (etwa 20%iger) seleniger Säure versetzt wird.

1. Versuch. 36 g  $\text{MoO}_3$  wurden in so viel verdünntem Ammoniak gelöst, daß die heiße Lösung schwach nach Ammoniak roch; dann wurde eine Lösung von 11.12 g  $\text{SeO}_2$  in 50 ccm Wasser zugesetzt (molekulares Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2 = 5 : 2$ ). Volum der Lösung etwa 350 ccm. Während die Lösung etwa 24 Stunden stand, kristallisierte nichts aus; sie wurde nun bei Zimmertemperatur langsam tropfenweise mit Eisessig versetzt, bis bleibende Kristallisation eintrat. Die Kristallisation setzte langsam ein und wurde durch Rühren beschleunigt; allmählich erfüllte sich die ganze Flüssigkeit so sehr mit feinen weißen, seidenglänzenden Nadeln, daß sie breiartig wurde. Der Niederschlag wurde gleich abgesaugt, einmal mit kaltem Wasser gedeckt und dann auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 24.5 g (Analyse I). Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Stehen nochmals schöne glänzende Nadeln gewonnen (Analyse II).



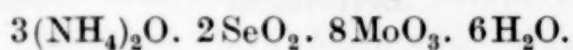
	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
2 $\text{SeO}_2$	222.4	20.21	19.95	20.05
5 $\text{MoO}_3$	720.0	65.42	65.27	65.40
2 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104.16	9.46	9.44	9.70
3 $\text{H}_2\text{O}$	54.05	4.91	—	—
	1100.6	100.00		

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Herrn Dr. H. STEINMETZ verdanken wir folgende kristallographische Angaben darüber<sup>1</sup>: „Mikroskopisch kleine Prismen von paralleler Auslöschung. Die Prismen sind stark längsgestreift und bestehen aus der Kombination einer prismatischen Form und eines Pinakoides; an den Enden tritt eine weitere, auf dem Pinakoid senkrecht stehende prismatische Form auf, die einen ebenen Winkel von etwa  $84^\circ$  an den Spitzen hat. Das Kristallsystem ist daher rhombisch.“

<sup>1</sup> Wir haben alle kristallisierten Präparate Hrn. Dr. H. STEINMETZ, Assistent am mineralogischen Institut der Universität München, zur Prüfung auf Einheitlichkeit und Kristallform vorgelegt. Wir danken Hrn. Dr. STEINMETZ auch an dieser Stelle für seine Bemühungen.

Das Ammonium-2,5-selenitmolybdat ist unbeständig. Es läßt sich zwar aus warmem Wasser unverändert umkristallisieren, wenn die Kristallisation rasch erfolgt; läßt man aber die Lösungen langsam kristallisieren oder in der Wärme (auf dem Wasserbade) längere Zeit stehen, so scheidet sich daraus das molybdänreichere Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s. unten S. 64) aus oder, wenn die Umwandlung noch nicht vollendet war, Gemenge dieses Salzes mit dem ursprünglichen. Ein derartiges Gemenge war offenbar das Ammoniumselenitmolybdat, dem PÉCHARD die Formel  $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gab (s. oben S. 46); wir haben wiederholt derartige Gemenge beobachtet, in denen das Verhältnis  $\text{SeO}_2 : \text{MoO}_3$  ungefähr gleich 1:3 war. Sie erweisen sich schon optisch als uneinheitlich und lassen sich durch Umkristallisieren leicht trennen; denn das 2,5-Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als das 2,8-Salz. Die Belege für die Richtigkeit vorstehender Angaben liefern folgende Versuche:

2. Versuch. Wie im ersten Versuch wurden 36 g  $\text{MoO}_3$  (5 Mol.) in so viel verdünntem Ammoniak gelöst, daß die Lösung schwach ammoniakalisch war, und mit einer Lösung von 11.12 g  $\text{SeO}_2$  (2 Mol.) in 50 ccm Wasser versetzt. Die heiße Lösung (Volum etwa 350—400 ccm) wurde nun mit Essigsäure angesäuert und in einem bedeckten Becherglase einige Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Beim Erkalten schied sich ein körniger kristallinischer Niederschlag in dichten, harten Krusten aus. Er wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 45 g.



		Berechnet:	Gefunden:	
2 $\text{SeO}_2$	222.4	13.57	13.47	13.33
8 $\text{MoO}_3$	1152.0	70.30	70.34	
3 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156.24	9.53	9.82	9.72
6 $\text{H}_2\text{O}$	108.10	6.60	—	
	1638.74	100.00		

Herr Dr. Steinmetz beschreibt das Präparat als ein Aggregat doppelbrechender Partikel, an denen mangels jeder Begrenzung keine charakteristischen Merkmale festzustellen sind.

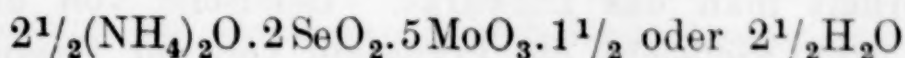
3. Versuch. 57.6 g  $\text{MoO}_3$  (4 Mol.) in Ammoniak gelöst, mit 11.12 g  $\text{SeO}_2$  (1 Mol.) vermischt, und die Lösung (etwa 350—400 ccm) bei Zimmertemperatur mit Essigsäure angesäuert. Die Kristallisation trat sehr langsam ein; zuerst trübte sich die Lösung unter Ausscheidung eines feinkristallinen weißen Pulvers, dann schieden sich Nadelchen in so reichlicher Menge ab, daß die Flüssigkeit zu einem Brei gestand. Der Niederschlag wurde sofort abgesaugt, nicht gewaschen (da die Nadeln leichter löslich sind als das feinkristallinische Pulver, und somit die Zusammensetzung des Niederschlages durch Waschen verändert worden wäre) und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 27 g. Die Analyse ergab:

	$\text{SeO}_2$	$\text{MoO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
%	17.81	66.70	9.61	5.88 (Diff.)
Molek. Verh.	1.00	2.89	1.15	2.04



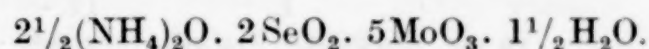
Aus der Mutterlauge schied sich noch das reine Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in reichlicher Menge als feinkristallinische Kruste aus. Gefunden:  $\text{MoO}_3$  70.34%; berechnet: 70.30%.

Das Ammoniumsalz  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist anscheinend ein saures Salz, das durch Hydrolyse oder durch Einwirkung von H-Ionen auf ein basischeres entsteht. Wir haben ein solches von der Formel



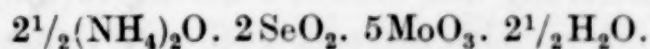
wiederholt aus ganz schwach sauren Lösungen erhalten. Dieses Salz ist leichter löslich als das saurere mit 2 Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  und vielleicht selbst wieder das Produkt der Hydrolyse des noch basischeren Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das seiner noch größeren Löslichkeit wegen nicht erhalten wurde.

4. Versuch. Als 50 ccm einer Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat, welche im Liter etwa 310 g dieses Salzes enthielt, mit 20 ccm einer 20%igen  $\text{SeO}_2$ -Lösung vermischt wurden, blieb die Lösung zunächst klar. Nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung kleiner Nadeln; beim Umschütteln schritt die Kristallisation sehr rasch fort, so daß die Flüssigkeit fast zu einem Brei erstarrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen (er ist darin sehr leicht löslich) und auf Ton an der Luft getrocknet (I.) Analyse II gibt die Zusammensetzung eines gleichen Salzes wieder, das bei einem anderen ähnlichen Versuch erhalten wurde.



		Berechnet:	Gefunden:		
			I.	II.	
2 $\text{SeO}_2$	222.4	20.22	19.95	19.95	19.88
5 $\text{MoO}_3$	720.0	65.48	65.59	65.54	65.60
$2^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	11.84	11.76	11.70	11.74
$1^{1/2}\text{H}_2\text{O}$	27.02	2.46	—	—	—
		1099.6	100.00		

5. Versuch. Als eine heiß gesättigte Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat mit dem gleichen Volumen einer 20%igen  $\text{SeO}_2$ -Lösung in der Hitze versetzt wurde, kristallisierte beim Stehen auf dem Wasserbade zunächst das Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als weißes kristallinisches Pulver aus. Das durch Eindampfen konzentrierte Filtrat davon schied beim Erkalten schöne seidenglänzende, zu Kugeln vereinigte doppelbrechende Nadeln aus. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Zusammensetzung



		Berechnet:	Gefunden:		
			I.	II.	
2 $\text{SeO}_2$	222.4	19.90	20.07	19.97	20.07
5 $\text{MoO}_3$	720.0	64.42	65.18	65.15	64.40
$2^{1/2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	11.65	11.19	11.22	10.73
$2^{1/2}\text{H}_2\text{O}$	45.04	4.03	—	—	—
		1117.64	100.00		

Substanz II wurde bei einem anderen, ähnlichen Versuch erhalten.

2. Das Kalium-2,5-selenitmolybdat  $2K_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 2$  oder  $5H_2O$  bildet sich analog wie das Ammoniumsalz beim Ansäuern von alkalischen Lösungen, welche Kaliumselenit und Kaliummolybdat, am besten im Verhältnis  $2SeO_2 : 5MoO_3$ , enthalten, mit Essigsäure. Das wasserreichere Salz mit 5 Mol.  $H_2O$  wird erhalten, wenn die Kristallisation bei Zimmertemperatur stattfindet; bei erhöhter Temperatur erhält man das Dihydrat. Gemische von diesen beiden Hydraten sind vielleicht die Präparate von der Zusammensetzung  $2K_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ , die wiederholt erhalten wurden. Zum Unterschiede von Ammoniumsalz wandelt sich das Kalium-2,5-selenitmolybdat nicht in ein 2,8-Selenitmolybdat um (s. unten, S. 67).

6. Versuch. 36 g  $MoO_3$  und 11.12 g  $SeO_2$  (molek. Verhältnis  $MoO_3 : SeO_2 = 5 : 2$ ) wurden in der hinreichenden Menge heißer verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung auf etwa 500 ccm verdünnt und bei Zimmertemperatur langsam, tropfenweise und unter Umrühren mit Eisessig versetzt. Als bald begann die Abscheidung perlmutterglänzender Blättchen, welche nach kurzem Stehen abgesaugt, einmal mit kaltem Wasser gedeckt und dann auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 35.5 g (I).

$2K_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 5H_2O$								
Berechnet:			Gefunden:					
			I.		II.	III.		
$2SeO_2$	222.4	18.22	18.02	18.04	18.26	18.09	18.13	
$5MoO_3$	720.0	58.97	59.34		59.07	59.25	58.84	58.63
$2K_2O$	188.4	15.43	14.96		15.72		15.52	
$5H_2O$	90.08	7.38	—		—		—	
	1220.88	100.00						

Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich; die klare Lösung trübte sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung eines kristallinen Niederschlags, der auf Zusatz von mehr Wasser wieder klar in Lösung ging. Aus der erkalteten Lösung schied sich das ursprüngliche Salz gut kristallisiert und unverändert aus (s. oben Analyse II).

Substanz III wurde bei einer Wiederholung des 6. Versuches erhalten. Herr Dr. Steinmetz berichtete uns über dieses Präparat folgendes: „Die Hauptmenge des Pulvers besteht aus kleinen Schüppchen, deren Umgrenzung durch mechanische Zertrümmerung und teilweise Lösung so gut wie vollständig zerstört ist; selten ist ein rhombischer oder auch sechsseitiger Umriß noch zu erkennen. Der ebene Winkel dieser Rhomben wurde zu  $113^\circ$  bestimmt, die Auslöschungsrichtung halbiert diesen Winkel. In einigen Knöllchen finden sich nach dem Zerstoßen noch dicke, anscheinend monokline Kristalle, von einer an Gipskristalle erinnernden Form, oft durch teilweise Lösung in wetzsteinartige Gebilde umgewandelt. Sie sind aber in dem Präparat nur in so geringer Menge vorhanden, daß sie in Proben, die zur Analyse entnommen werden, nicht enthalten zu sein brauchen.



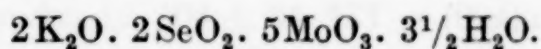
Dieses Präparat wurde in Wasser aufgelöst und im Temperaturintervall  $40^{\circ}$ — $30^{\circ}$  kristallisiert. Dabei wurden Kristalle erhalten, die einen durchaus anderen Habitus zeigten, und zwar ist die Hauptmenge der erhaltenen Kristalle unzweifelhaft isomorph mit dem Rubidiumsalz  $2 \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2 \text{SeO}_2 \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , und zwar der mit dem Achsenverhältnis  $0.4306:1:0.9116$ ;  $\beta = 114^{\circ} 28'$  charakterisierten Form II (s. S. 61). Sie zeigen die Kombination  $m \{110\}$  und  $\rho \{10\bar{2}\}$ .

Daneben finden sich wenige Kristalle der Form I des Rubidiumsalzes mit dem Achsenverhältnis  $1.9155:1:1.1840$ ;  $\beta = 106^{\circ} 44'$ . Die Identität konnte an einem allerdings nur sehr kleinen Kristall durch Messung einer Zone so gut wie sicher nachgewiesen werden:  $a:m = (100):(110) = 61^{\circ} 27'$  ( $61^{\circ} 22'$  an dem Rb-Salz). Der Habitus war prismatisch in dieser Zone; die Endflächen waren indes zu klein, um noch Reflexe zu geben.

Dieselbe Lösung ergab beim weiteren Abkühlen nur noch Kristalle der Form II; sie zeigten die Kombination von  $m$  und  $\rho$ , wobei aber neben  $m$  noch vizinale Flächen der Zone  $[001]$  auftraten, so daß die Messung keine sehr guten Werte ergab. Doch zeigen die Winkel:  $(110):(010) = c 65^{\circ}$  und  $(\bar{1}10):(\bar{1}02) = c 57^{\circ}$  die Isomorphie mit dem Rb-Dihydrat.“

7. Versuch. 36 g (5 Mol.)  $\text{MoO}_3$  und 11.12 g (2 Mol.)  $\text{SeO}_2$  in der hinreichenden Menge heißer verdünnter Kalilauge gelöst, mit Wasser auf etwa 600 ccm verdünnt, die heiße Lösung mit Essigsäure angesäuert und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen in Eis schieden sich aus der Lösung kleine flimmernde Kriställchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 43.5 g (Analyse I).

Ein Salz von der gleichen Zusammensetzung (Analyse II) wurde erhalten, als die Kalium-2,5-selenitmolybdate von verschiedenen Versuchen gemeinsam aus heißem Wasser umkristallisiert wurden.



Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
2 $\text{SeO}_2$	222.4	18.63	18.60	18.56
5 $\text{MoO}_3$	720.0	60.31	60.63	60.45
2 $\text{K}_2\text{O}$	188.4	15.78	15.42	15.81
3 $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{O}$	63.06	5.28	—	—
	1193.86	100.00		

Über das letztere Salz (Analyse II) berichtete uns Herr Dr. Steinmetz: „Das Präparat enthielt als Hauptmenge zu Paketen zusammengehäufte kleine sechsseitige Kriställchen. Die Isolierung einzelner, gut ausgebildeter Kristalle war unmöglich, daher die angegebenen Messungen nur ganz annähernd der Wirklichkeit entsprechen.

Rhombisch;  $a:b:c = 0.64:1:0.73$  (Typ III).

Beobachtete Formen:  $c \{001\}$  vorherrschend,  $q \{011\}$  und  $o \{111\}$  als vielfach gestörte Randflächen.

	Ber.:	Beob.:
Zone $[\bar{1}10]:[110]$	= —	$*32\frac{1}{2}^{\circ}$
$(001):(111)$	= —	$*53\frac{1}{2}^{\circ}$
$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	= $51^{\circ} 11'$	—
$(111):(\bar{1}11)$	= $85^{\circ} 22'$	—
$(001):(011)$	= $35^{\circ} 59'$	$35^{\circ} 27'$

Nach  $c$  vollkommene Spaltbarkeit; Ebene der optischen Achsen  $c$ .

Neben der rhombischen Form enthielt das Präparat noch schlecht ausgebildete Kristalle, die mit dem Rubidiumsals I isomorph waren.

Beim Umkristallisieren des Präparates aus Wasser erschienen Kristalle vorwiegend in der Form des Rubidiumsalses II und in geringer Menge in der des Rb-Salzes I. Von den rhombischen Kristallen war nichts mehr zu finden.

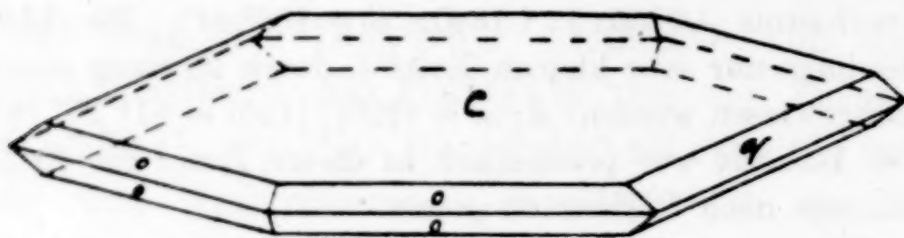


Fig. 1. Typus III.

Die Kristalle des Kaliumsalses vom Typ I sind im allgemeinen kleiner und schlechter ausgebildet als die des Rubidiumsalses. Sie zeigen, mit Ausnahme der Form  $\xi$ , die hier nur als ganz untergeordnete Fläche beobachtet wurde, dieselben Formen wie das Rb-Salz; in der häufig vollzähligen Ausbildung der  $\{111\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  Flächen scheint der sphenoidische Charakter nicht so deutlich wie am Rb-Salz ausgeprägt zu sein. Wegen der vielfach gestörten Flächen wurde kein eigenes Axenverhältnis aufgestellt; die Isomorphie mit dem Rubidiumsals geht aus folgenden Winkeln hervor:

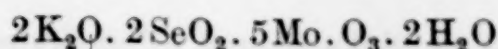
	Beobachtet:	Rubidiumsals I:
$m:a = (\bar{1}10):(100) =$	$61^{\circ} 10'$	$61^{\circ} 22'$
$o:a = (111):(100) =$	$58\frac{1}{2}^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$58^{\circ} 36'$
$\omega:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	$77^{\circ} 42' \pm 30'$	$77^{\circ} 25'$
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	ca. $82^{\circ}$	$81^{\circ} 24'$
$\omega:\omega' = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	ca. $98^{\circ}$	$96^{\circ} 24'$

Der Typ II der Kristalle des Kaliumsalses ist pseudorhombisch, gebildet durch die Kombination von  $m\{110\}$ , stark gestreift durch Kombination mit  $n\{120\}$  und Vizinalprismen, und  $\rho\{102\}$ , dessen Flächen zwar nicht gestreift, aber schlecht ausgebildet, teils rundlich, teils uneben sind. Manchmal ist  $n$  mit gut spiegelnden, wenn auch schmalen Flächen vorhanden.  $q\{011\}$  wurde nicht beobachtet.

	Rubidiumsals II:
$m:m = (110):(\bar{1}\bar{1}0) =$ ca. $41^{\circ}$	$42^{\circ} 48'$
$m:\rho = (\bar{1}10):(102) =$ $57\frac{1}{2}^{\circ}$	$57^{\circ} 27'$
$n:n = (120):(\bar{1}20) =$ ca. $74\frac{1}{2}^{\circ}$	$76^{\circ} 11'$

Wir haben das Kaliumsals  $2 K_2O \cdot 2 SeO_2 \cdot 5 MoO_3 \cdot 3\frac{1}{2} K_2O$  (s. oben, Analyse I) aus heißem Wasser, worin es sich leicht auflöst, umkristallisiert; es wurden dabei klare, körnige Kristalle, die zu harten Krusten vereinigt waren, erhalten. Die Analyse ergab in Übereinstimmung mit den kristallographischen Beobachtungen des Herrn Dr. Steinmetz, daß das ursprüngliche Salz beim Umkristallisieren in das dem Rubidiumsals  $2 Rb_2O \cdot 2 SeO_2 \cdot 5 MoO_3 \cdot 2 H_2O$  analoge wasserärmere Hydrat übergegangen war.





		Berechnet:	Gefunden:
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	19.06	19.17
5 MoO <sub>3</sub>	720.0	61.71	61.65
2 K <sub>2</sub> O	188.4	16.14	16.09
2 H <sub>2</sub> O	36.03	3.09	—
	1166.83	100.00	—

### 3. Das Rubidium-2,5-selenitmolybdat $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2$ oder $5\text{H}_2\text{O}$

ist nach Bildungsweise und Zusammensetzung dem eben beschriebenen Kaliumsalz ganz analog und ist mit diesem isomorph.

8. Versuch. 15.5 g MoO<sub>3</sub> (5 Mol.) wurden mit 25 g Rubidiumkarbonat (5 Mol.) und Wasser gekocht, bis eine klare Lösung erhalten wurde; diese wurde auf etwa 200 ccm verdünnt und mit 22 ccm einer 2 n-SeO<sub>2</sub>-Lösung (2 Mol. SeO<sub>2</sub>) vermischt. Die klare heiße Lösung wurde tropfenweise mit Eisessig versetzt, bis die Kristallisation begann; dann wurde sie unter Umrühren erkalten gelassen und der kristallinische Niederschlag gleich abgesaugt. Ausbeute an trocken gesaugtem, aber noch etwas feuchtem Salz 30 g. Eine Probe davon wurde zur Analyse auf Ton an der Luft getrocknet (I), der Rest umkristallisiert. Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten daraus in schönen glänzenden Kristallen aus (II).

Präparat III wurde bei einem anderen Versuch erhalten, als eine konzentrierte Lösung von 19 g Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> mit 3 g SeO<sub>2</sub> versetzt wurde. Es schied sich zuerst ein anscheinend uneinheitlicher, feinkristallinischer Niederschlag aus; aus dem Filtrat davon wurden schöne klare monokline Kristalle erhalten.



		Berechnet:		Gefunden:			
				I.	II.	III.	IV.
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	16.45	16.41	16.39	16.39	16.39	16.10
5 MoO <sub>3</sub>	720.0	53.25	52.64	52.93	52.86	52.86	52.86
2 Rb <sub>2</sub> O	373.8	27.64	28.25	27.87	27.52	27.52	27.52
2 H <sub>2</sub> O	36.03	2.66	—	—	—	—	—
	1352.23	100.00	—	—	—	—	—

Die kristallographische Untersuchung ergab, daß das Salz zwar größtenteils aus dem Hydrat  $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besteht; daß es daneben aber kleine Mengen des Hydrates  $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  enthält, die sich analytisch kaum bemerkbar machen. Herr Dr. Steinmetz berichtet uns hierüber:

„Die Präparate enthalten stets zwei Arten von Kristallen. Die Hauptmenge des Salzes ist monoklin spheonoidisch (Typus I):

$$a : b : c = 1,9129 : 1 : 1,1840; \beta = 106^\circ 47'.$$

Beobachtete Formen:  $a$  (100),  $m$  (110),  $\mu$  ( $\bar{1}\bar{1}0$ ),  $o$  (111),  $o'$  ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\omega$  ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\omega'$  ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\xi$  ( $\bar{1}\bar{1}2$ ).

Die Kristalle sind stets tafelig nach  $a$ ; auf dieser Fläche häufig vertikale Streifung. Die Flächen von  $m$  und  $\mu$  sind stets wie ein holoëdrisches Prisma entwickelt; die  $o$ - und  $\omega$ - bzw.  $o'$ - und  $\omega'$ -Flächen sind nur ausnahmsweise alle vier gleichmäßig ausgebildet; häufig ist die in der Figur abgebildete Ausbildungs-

weise, indem rechts oben  $\omega$ , links  $o'$  und  $\omega'$  auftreten; die niemals fehlende Form  $\xi$  ist immer nur mit der Fläche  $(\bar{1}12)$  vorhanden. Der Beweis für die Zugehörigkeit der Kristalle zur sphenoidischen Klasse wird von Ätzfiguren der  $a$ -Flächen geliefert, deren Form den Mangel einer Symmetrieebene nach  $(010)$  zeigt und die  $b$ -Achse als zweizählige Symmetrieachse kennzeichnet.

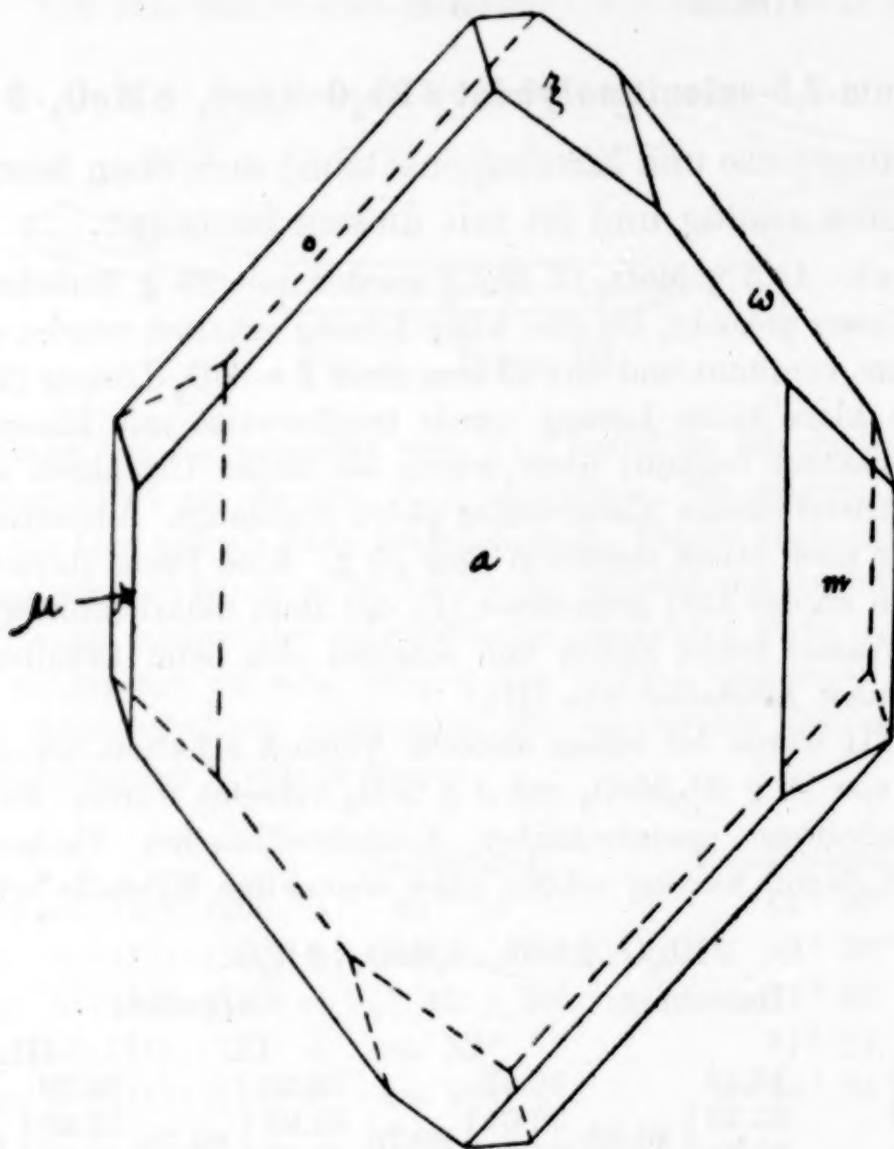


Fig. 2. Typus I.

	Berechnet:	Beobachtet:
Zone $[001]:[0\bar{1}1] =$	—	$*40^{\circ} 11'$
$a:c = (100):(001) =$	$73^{\circ} 17'$	—
$m:a = (110):(100) =$	—	$*61^{\circ} 22'$
$m:c = (110):(001) =$	$82^{\circ} 4'$	—
$o:a = (111):(100) =$	$58^{\circ} 36'$	$58^{\circ} 29'$
$o:m = (111):(110) =$	$34^{\circ} 43'$	$34^{\circ} 27'$
$\omega:a = (111):(\bar{1}00) =$	—	$*77^{\circ} 25'$
$\omega:m = (111):(110) =$	$40^{\circ} 38'$	$40^{\circ} 36'$
$o:o' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$81^{\circ} 24'$	—
$\omega:\omega' = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$96^{\circ} 24\frac{1}{2}'$	$96^{\circ} 40'$
$\xi:a = (\bar{1}12):(\bar{1}00) =$	$88^{\circ} 53\frac{1}{2}'$	$88^{\circ} 42'$
$\xi:m = (112):(110) =$	$62^{\circ} 51'$	$63^{\circ} 6'$

Deutlich spaltbar nach  $a$ . Ebene der optischen Achsen  $\perp (010)$ , nach hinten im spitzen Winkel  $\beta$  gelegen;  $b$ -Achse stumpfe Bisectrix; Achsenwinkel groß.

Daneben finden sich in wesentlich geringerer Menge, vielleicht 2—5%, Kristalle von ganz anderer Ausbildung; ihr System ist monoklin prismatisch  $a:b:c = 0,4306:1:0,9116$ ;  $\beta = 114^{\circ} 28'$  (Typus II).



Beobachtete Formen:  $b$  (010),  $m$  (110),  $q$  (011),  $\varrho$  (102). Die ziemlich kurz ausgebildete Vertikalprismenzone ist stets stark gestreift, daher sind gute Reflexe nur selten zu haben; neben  $m$  treten Prismen auf, die nahe an  $\{450\}$  gelegen sind.  $b$  ist, wenn überhaupt vorhanden, schmal, aber meist gut glänzend;  $\varrho$  ist immer groß, aber vielfach gestört und schlecht reflektierend; sehr glatt und glänzend sind die  $q$ -Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
Zone $[100]:[001] =$	—	$*65^{\circ} 32'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	$*79^{\circ} 22'$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*42^{\circ} 48'$
$m:c = (110):(001) =$	$67^{\circ} 19'$	—
$m:q = (110):(011) =$	$58^{\circ} 1'$	$58^{\circ} 23'$
	$(110):(0\bar{1}1) =$	$86^{\circ} 11'$
$n:n = (120):(1\bar{2}0) =$	$76^{\circ} 11'$	—
$p:p = (450):(4\bar{5}0) =$	$58^{\circ} 40'$	$58 \pm 2^{\circ}$
$\varrho:c = (102):(001) =$	$59^{\circ} 46'$	—
$m:\varrho = (110):(102) =$	$57^{\circ} 27'$	$57^{\circ} 10'$
$q:\varrho = (011):(102) =$	$67^{\circ} 12'$	$67^{\circ} 5'$

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

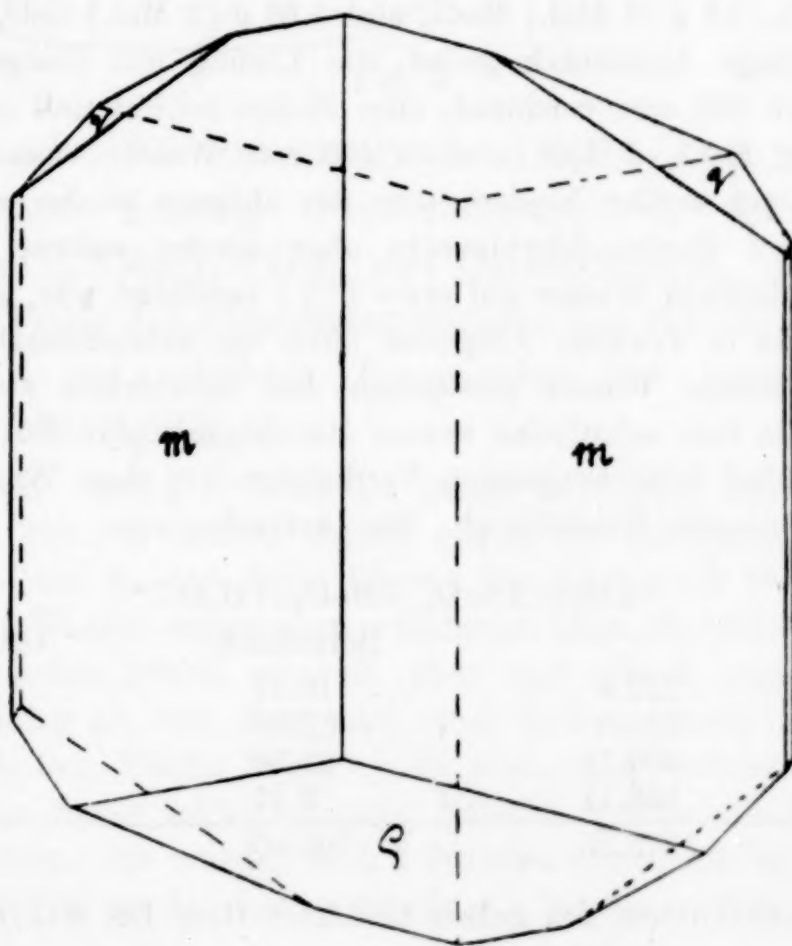


Fig. 3. Typus II.

Die Ebene der optischen Achsen ist (010); in Bromnaphthalin zeigen die Kristalle das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix ungefähr normal zu  $\varrho$ . Scheinbarer Achsenwinkel in Bromnaphthalin etwa  $120^{\circ}$ .

Wir haben nun ein von Herrn Dr. Steinmetz umkristallisiertes Präparat, das nach seiner Schätzung nur noch etwa 0.5% Kristalle vom Typus II enthielt, analysiert und die unter IV stehenden Werte gefunden. In einer kleinen Menge ausgesuchter Kristalle vom Typus II wurde der Selengehalt festgestellt und der Formel  $2 \text{Rb}_2\text{O} \cdot 2 \text{SeO}_2 \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  entsprechend gefunden. Weitere Bestimmungen konnten leider nicht ausgeführt werden.

$2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
		Berechnet:	Gefunden:
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	15.81	15.45
5 MoO <sub>3</sub>	720.0	51.20	—
2 Rb <sub>2</sub> O	373.8	26.58	—
5 H <sub>2</sub> O	90.08	6.41	—
	1406.28	100.00	

Lithium- und Natrium-2,5-selenitmolybdate konnten ihrer großen Löslichkeit wegen nicht isoliert werden; es wurden nur sirupöse Lösungen dieser Salze erhalten, die auch bei langem Stehen nicht kristallisierten. Dagegen wurde

**4. das Barium-2,5-selenitmolybdat  $2\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7$  oder  $10\text{H}_2\text{O}$**  durch Umsetzung einer essigsauren Lösung des Ammonium-2,5-selenitmolybdates mit Bariumchlorid erhalten.

9. Versuch. 18 g (5 Mol.) MoO<sub>3</sub> und 5.56 g (2 Mol.) SeO<sub>2</sub> wurden in der hinreichenden Menge Ammoniak gelöst, die Lösung mit Essigsäure stark angesäuert, auf etwa 500 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 50 g BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in etwa 400 ccm Wasser versetzt. Es bildete sich ein voluminöser weißer Niederschlag, der anfangs wieder völlig in Lösung ging, auf weiteren Bariumchloridzusatz aber wieder auftrat. Nachdem die Mischung mit siedendem Wasser auf etwa 1½ l verdünnt war, ging der Niederschlag größtenteils in Lösung. Ungelöst blieb ein kristallinisches Pulver, das abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert wurde. Es erwies sich als fast selenfreies saures Bariummolybdat Ba(HMoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Das Filtrat davon schied beim langsamen Verdunsten auf dem Wasserbade schöne durchsichtige, glänzende Kristalle ab. Sie bestanden aus

$2\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
		Berechnet:	Gefunden:
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	16.17	16.31
5 MoO <sub>3</sub>	720.0	52.36	52.93
2 BaO	306.74	22.30	22.13
7 H <sub>2</sub> O	126.11	9.17	—
	1375.25	100.00	

Über die Kristallform des Salzes berichtet Herr Dr. Steinmetz:

„Rhombisch bipyramidal  $a:b:c = 0,8282:1:1,2030$ .

Beobachtete Formen:  $a$  (100),  $b$  (010),  $c$  (001),  $o$  (111), Vizinalflächen von (032) und (001).

Die Kristalle sind sehr klein, etwa 1 mm lang, bis 0.5 mm breit bzw. dick. Sie zeigen durchwegs die gleiche Kombination der Figur; durch tafelige Ausbildung nach  $c$  und etwas größerer Ausbildung parallel der  $a$ -Achse ist  $a$  immer am kleinsten von den drei Pinakoiden ausgebildet. Die Flächen von  $o$  sind die am besten spiegelnden und stets vollzählig ausgebildet. Die Basis ist stets parallel der  $a$ -Achse gestreift und häufig von vizinalen Brachydomen ersetzt, die mit ihr bis zu rund 4° einschließen; zwischen  $b$  und  $c$  liegt als sehr schmale Kantenabstumpfung ein Doma, das nahe mit der Lage von (032) zusammenfällt.



	Berechnet:	Beobachtet:
(111): (001) =	—	*62° 04'
(111): ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =	—	*68° 36'
(111): ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =	85° 44'	85° 32'
(032): (001) =	61° 04'	ca. 60 $\frac{3}{4}$ °

Ohne erkennbare Spaltbarkeit, muscheliger Bruch.

Die Ebene der optischen Achsen ist {100}. Auf c ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix zu beobachten.“

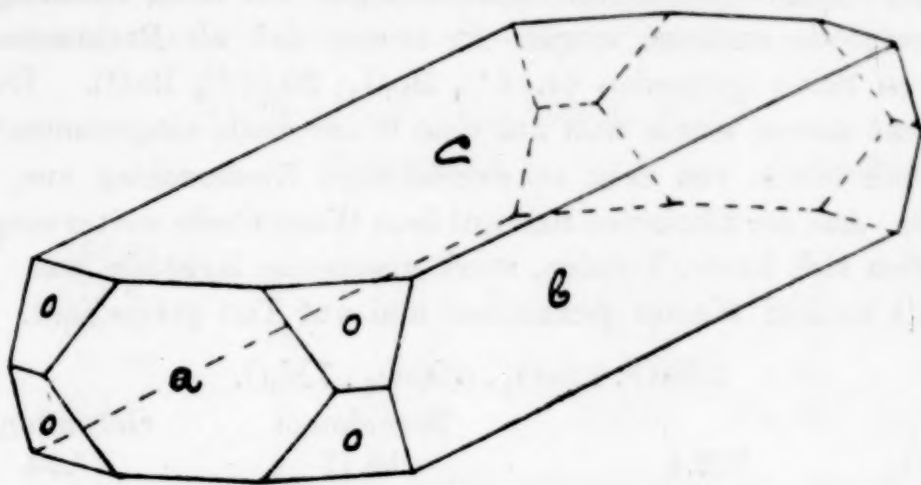
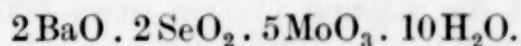


Fig. 4

Das Barium-2,5-selenitmolybdat bildet sich auch bei der Umsetzung einer Lösung des Ammonium-2,8-selenitmolybdates  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit Bariumchlorid, und zwar bildet sich auf diese Weise bei Zimmertemperatur das Hydrat  $2\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , bei erhöhter Temperatur das wasserärmere Salz  $2\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

10. Versuch. 16.2 g (1 Mol.) des Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in etwa 300 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und in eine kalte Lösung von 24.5 g (10 Mol.)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 300—400 ccm Wasser eingegossen. Anfangs blieb die Mischung klar, nach wenigen Augenblicken trübte sie sich aber und schied einen feinpulverigen weißen Niederschlag ab, von dem nach einer halben Stunde abfiltriert wurde. In dem klaren kalten Filtrat begann nach etwa einer weiteren halben Stunde die Kristallisation feiner seidenglänzender Nadeln, welche allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Sie wurden nach 3 Stunden abgesaugt, mit kaltem Wasser gedeckt und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 8.5 g.

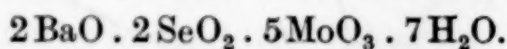


		Berechnet:	Gefunden:
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	15.56	15.54
5 MoO <sub>3</sub>	720.0	50.38	51.02
2 BaO	306.74	21.46	21.37
10 H <sub>2</sub> O	180.16	12.60	—
	1429.3	100.00	

Aus der Mutterlauge schieden sich bei weiterem Stehen noch beträchtliche Mengen dieser Nadeln ab, aber nicht mehr in reinem Zustand, sondern gemengt mit geringen Mengen eines kristallinen pulverigen Niederschlages; nach etwa 10tägigem Stehen verschwanden die Nadeln, und die Flüssigkeit enthielt

nur noch den feinpulverigen Niederschlag, dessen Menge aber zu einer Analyse nicht ausreichte. Offenbar war das Barium-2,5-selenitmolybdat in das 2,8-Salz (s. S. 68) übergegangen.

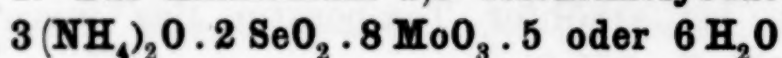
11. Versuch. 16.2 g (1 Mol.) des Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in etwa 700 ccm Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und in eine siedende Lösung von 24.5 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10 Mol.) in etwa 700 ccm Wasser eingegossen. Die Mischung trübte sich erst nach einigen Minuten unter Ausscheidung eines feinkristallinen Niederschlages, der nach 1stündigem Stehen auf dem Wasserbade entfernt wurde. Er erwies sich als Bariummolybdat mit nur Spuren von Selen (gefunden 64.14%  $\text{MoO}_3$ ; 26.05%  $\text{BaO}$ ). Das sauer reagierende Filtrat davon wurde nun auf dem Wasserbade eingedunstet; es schied sich zuerst noch etwas von dem schwerlöslichen Niederschlag aus, der wieder entfernt wurde. Aus der filtrierten und auf dem Wasserbade weiter eingedunsteten Lösung schieden sich harte, körnige, stark glänzende Kristalle aus. Sie wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.



		Berechnet:	Gefunden:
2 $\text{SeO}_2$	222.4	16.17	15.54
5 $\text{MoO}_3$	720.0	52.36	52.52
2 $\text{BaO}$	306.74	22.30	22.76
7 $\text{H}_2\text{O}$	126.11	9.17	—
	1375.25	100.00	

## B. Selenitmolybdate, die auf 1 Mol. $\text{SeO}_2$ 4 Mol. $\text{MoO}_3$ enthalten.

### 1. Das Ammonium-2,8-selenitmolybdat



wird am besten erhalten, wenn man eine Lösung von 4 Mol.  $\text{MoO}_3$  und 1 Mol.  $\text{SeO}_2$  in Ammoniak mit Essigsäure ansäuert und langsam bei erhöhter Temperatur kristallisieren läßt. Geht die Kristallisation rasch und bei Zimmertemperatur vor sich, so erhält man das Ammonium-2,5-selenitmolybdat oder Gemenge von diesem mit dem 2,8-Salz. Daß sich das Ammonium-2,5-selenitmolybdat beim Stehen in der Mutterlauge allmählich in das 2,8-Salz umlagert, wurde schon früher erwähnt (s. S. 54).

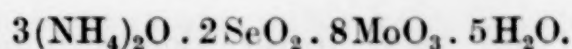
12. Versuch. 57.6 g ( $\frac{4}{10}$  Mol.)  $\text{MoO}_3$  und 11.12 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.)  $\text{SeO}_2$  wurden in Ammoniak gelöst und die Lösung (Volum etwa 300 ccm) tropfenweise bei Zimmertemperatur mit Eisessig versetzt, bis die Ausscheidung kleiner Nadelchen begann. Dann wurde die Lösung erwärmt und mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen gelassen. Es schieden sich alsbald schwerlösliche kristallinische Krusten aus, die noch heiß abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 55 g; s. unten Analyse I.

13. Versuch. Die gleichen Mengen  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SeO}_2$  wie im 12. Versuch wurden in so viel Ammoniak gelöst, daß die Lösung gegen Kurkuma eben schwach alkalisch reagierte (Volum etwa 300 ccm). Sie wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schied nach mehreren Tagen einen körnigen kristallinen Niederschlag aus, der beim Erwärmen unter Zusatz von etwas Wasser nicht



wieder in Lösung ging; die warme Lösung roch stark nach Ammoniak. Sie wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen und dann filtriert. Die Kristallisation wurde mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet (s. unten, Analyse II).

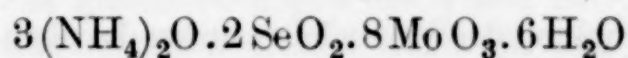
Die Mutterlauge reagierte nach dem Erkalten gegen Lackmus und Kurkuma neutral, beim Erwärmen gab sie leicht Ammoniak ab; bei weiterem Stehen schied sie wieder feinkörnige kristallinische Krusten in beträchtlicher Menge aus und roch nun auch bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak. Die Zusammensetzung der kristallinischen Kruste s. unten unter III.



Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156.24	9.64	9.65	9.83	9.75	10.48
$2\text{SeO}_2$	222.4	13.72	13.29	13.80	13.49	13.88
$8\text{MoO}_3$	1152.0	71.08	71.17	70.72	70.88	71.18
$5\text{H}_2\text{O}$	90.08	5.56	5.89	5.65	5.88	4.46
	1620.7	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

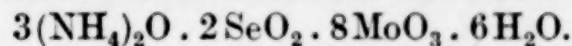
Etwas ammoniakreicher und dafür wasserärmer ist die Substanz, deren Zusammensetzung unter IV angegeben ist und die wie Substanz I erhalten wurde, aber aus einer Lösung, die auf 2 Mol.  $\text{SeO}_2$  5 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthielt.

Das etwas wasserreichere Salz



wurde folgendermaßen erhalten:

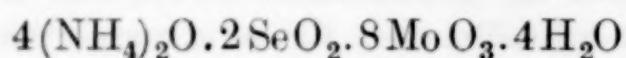
14. Versuch. 80.9 g (5 Mol.)  $\text{MoO}_3$  und 25 g (2 Mol.)  $\text{SeO}_2$  wurden in Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand war zuerst sirupös und erstarrte allmählich zu einem schwefelgelben kristallinischen Kuchen, der nach Ammoniak roch. Er wurde wiederholt mit Wasser übergossen und dann zur Trockene eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwand; dabei wurde er allmählich rein weiß und kristallinisch. Er war in Wasser schwer löslich und ging erst bei andauerndem Kochen mit etwa  $\frac{3}{4}$  l Wasser langsam, aber vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung schieden sich beim Stehen harte körnige Kristallkrusten aus, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 52 g (Analyse I).



Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	156.24	9.53	9.72	9.77	9.67
$2\text{SeO}_2$	222.4	13.57	13.54	13.40	13.60
$8\text{MoO}_3$	1152.0	70.30	70.15	70.34	70.18
$6\text{H}_2\text{O}$	108.1	6.60	—	—	—
	1638.74	100.00			

Aus der Mutterlauge wurde noch ein Anteil des gleichen Salzes erhalten, der aber anscheinend in geringem Grade verunreinigt war (gefunden: 10.18%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ; 13.34%  $\text{SeO}_2$ ; 70.61%  $\text{MoO}_3$ ). Die Analysen II und III beziehen sich auf Salze, die bei anderen Versuchen erhalten wurden.

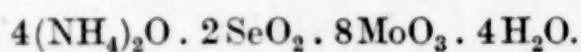
Das Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde zwar, wie die Versuche 13 und 14 zeigen, auch aus neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen erhalten; es scheint aber doch ein infolge von Hydrolyse entstandenes saures Salz zu sein. Dies wird schon durch die oben (s. S. 65) wiedergegebene Analyse IV angedeutet; wir haben aber auch das basisreichere Salz



wiederholt erhalten und zwar unter Bedingungen, die den für die Bildung des Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  erforderlichen sehr ähnlich sind; nur die Konzentration der Lösungen war größer.

15. Versuch. Eine Lösung von 49.5 g käuflichem Ammoniummolybdat in 160 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 35 ccm einer 2-n-SeO<sub>2</sub>-Lösung versetzt ( $\text{SeO}_2 : \text{MoO}_3 = 1 : 4$ ). Nach kurzem Stehen begann die Ausscheidung eines weißen, kristallinen Pulvers (keine Nadeln), dessen Menge sich allmählich vermehrte; schließlich bildete sich eine harte, fest am Glase sitzende Kristallkruste. Sie wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 38 g (s. unten, Analyse Ia). Das Salz ist in siedendem Wasser langsam, aber vollständig klar löslich und wurde daraus umkristallisiert (s. unten, Analyse Ib).

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die oben angegebenen Mengen von Ammoniummolybdatlösung und seleniger Säure vermischt, dann mit so viel konz. Ammoniak versetzt, daß die Lösung ammoniakalisch war, und schließlich tropfenweise unter Umschütteln mit Eisessig, bis die Ausscheidung von bleibenden Kristallen eintrat. Beim Abkühlen der Flüssigkeit, die sich etwas erwärmt hatte, mit kaltem Wasser, schied sich ein reichliches Gemenge kleiner Nadelchen und eines feinkristallinen Pulvers aus. Als die Flüssigkeit unter Zusatz von wenig Wasser erwärmt wurde, gingen die Nadeln völlig in Lösung, während ein schweres, kristallinisches Pulver ungelöst blieb. Dessen Menge vermehrte sich noch sehr bedeutend, als die Flüssigkeit etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad stand. Die Mutterlauge wurde heiß abgesaugt, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gedeckt und auf Ton über Ätzkali getrocknet. Ausbeute 34 g (s. unten, Analyse IIa). Das Salz war in siedendem Wasser ziemlich leicht und klar löslich und ließ sich daraus unverändert umkristallisieren (s. unten, Analyse IIb).



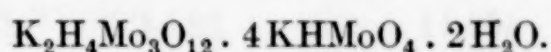
Berechnet:			Gefunden:			
			Ia	Ib	IIa	IIb
$4(\text{NH}_4)_2\text{O}$	208.32	12.60	12.54	12.55	12.93	13.00
$2\text{SeO}_2$	222.4	13.44	13.47	13.49	13.46	13.44
$8\text{MoO}_3$	1152.0	69.61	70.01	69.97	71.10	69.87
$4\text{H}_2\text{O}$	72.06	4.35	—	—	—	—
	1654.8	100.00				

Ein dem Ammonium-2,8-selenitmolybdat analoges Kaliumsalz darzustellen gelang nicht; bei den darauf abzielenden Versuchen



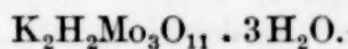
wurde lediglich selenfreies Kaliumtrimolybdat bzw. Kaliumparamolybdat erhalten. Daß das Kalium-2,5-selenitmolybdat sich auch nicht wie das analoge Ammoniumsalz in ein 2,8-Salz umlagert, wurde schon früher (s. S. 47) erwähnt.

16. Versuch. 57.6 g  $\text{MoO}_3$  und 11.12 g  $\text{SeO}_2$  ( $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2 = 4 : 1$ ) wurden in der hinreichenden Menge heißer verdünnter Kalilauge gelöst; die auf Zimmertemperatur abgekühlte und auf etwa 500 ccm verdünnte Lösung wurde langsam und unter Umrühren tropfenweise mit Eisessig versetzt, bis die Kristallisation begann. Es schied sich langsam ein weißes kristallinisches Pulver aus, das abgesaugt, mit kaltem Wasser gedeckt und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute 17.5 g. Es erwies sich bei der Analyse als selenfreies Kaliumparamolybdat (I). Aus der Mutterlauge wurde noch ein zweiter Anschuß des gleichen Salzes erhalten (II).



Berechnet:			Gefunden:	
			I	II
3 $\text{K}_2\text{O}$	282.6	20.74	—	—
7 $\text{MoO}_3$	1008.0	73.97	73.97	73.89
4 $\text{H}_2\text{O}$	72.06	5.29	—	—
	1362.66	100.00		

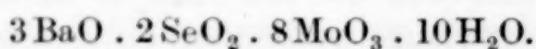
17. Versuch. Die gleichen Mengen  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SeO}_2$ , wie im 16. Versuch, wurden in der eben hinreichenden Menge Kalilauge heiß gelöst, die heiße, auf etwa 600 ccm verdünnte Lösung mit Essigsäure angesäuert und einige Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit fast zu einem Brei verfilzter Nadelchen; sie wurden abgesaugt, mit heißem Wasser gedeckt und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 56 g. Bei der Analyse wurden in dem Salz nur 1.99%  $\text{SeO}_2$  neben 85.40% Glührückstand ( $\text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ) gefunden; der Selengehalt rührte offenbar nur von einer Verunreinigung durch Mutterlauge her, da sich das Salz nur schlecht auswaschen ließ. Zur Reinigung wurde es umkristallisiert; es war in kaltem Wasser nur wenig löslich, beim Kochen mit viel Wasser ging es allmählich klar in Lösung. Die sauer reagierende Lösung kristallisierte sehr langsam, schied aber schließlich beim Stehen über Nacht reichliche Mengen der verfilzten Nadelchen aus, die abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Sie enthielten nur noch Spuren von Selen und erwiesen sich bei der Analyse als Kaliumtrimolybdat



Berechnet:		Gefunden:	
$\text{K}_2\text{O}$	94.20	15.74	—
3 $\text{MoO}_3$	432.0	72.21	71.95
4 $\text{H}_2\text{O}$	72.06	12.05	—
	598.26	100.00	

2. Das Barium-2,8-selenitmolybdat  $3\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Umsetzung einer Lösung des Ammonium-2,8-selenitmolybdates mit Bariumchlorid erhalten.

18. Versuch. 16.2 g des Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in etwa 300 ccm heißem Wasser gelöst; dann wurde die abgekühlte Lösung in eine kalte Lösung von 24.5 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in etwa 300 ccm Wasser eingegossen (vgl. den 11. Versuch auf S. 64). Der nach kurzem Stehen ausgeschiedene feinpulverige Niederschlag wurde abgesaugt (er erwies sich bei der Analyse als selenfreies Bariummolybdat mit 25.43%  $\text{BaO}$  und 63.90%  $\text{MoO}_3$ ); das Filtrat davon wurde zum Sieden erhitzt, als eben die Ausscheidung feiner Nadelchen begann. Sie gingen wieder völlig in Lösung; dafür schied sich aber ein feinpulveriger weißer Niederschlag aus, dessen Körnchen sich bei mehrstündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbad zu glänzenden, zu Krusten vereinigten Kriställchen vergrößerten. Sie wurden abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.



		Berechnet:	Gefunden:	
3 BaO	460.11	22.84	23.79	23.80
2 SeO <sub>2</sub>	222.4	11.04		10.80
8 MoO <sub>3</sub>	1152.0	57.18		56.95
10 H <sub>2</sub> O	180.16	8.94		—
	2014.67	100.00		

Das Salz enthielt 0.16%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ .

Aus dem Filtrat, das auf dem Wasserbade etwa 8 Stunden lang erhitzt und dabei langsam eingeeengt wurde, schieden sich stark glänzende, zu Krusten vereinigte Kristalle aus, die anscheinend aus dem durch etwas Bariummolybdat verunreinigten Salz  $2\text{BaO} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bestanden.

	BaO	SeO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$
Gefunden %:	23.05	14.07	54.57	8.07	0.24
Mol. Verh.	1.19	1.00	2.99	3.5	—

### C. Versuche, im Ammoniumparamolybdat $\text{MoO}_3$ -Gruppen durch $\text{SeO}_2$ -Gruppen zu ersetzen.

Daß es nicht gelingt, im Ammoniumparamolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mehr als 2  $\text{MoO}_3$ -Gruppen durch selenige Säure zu ersetzen, beweisen folgende Versuche:

19. Versuch. 43.2 g (6 Mol.)  $\text{MoO}_3$  und 5.56 g (1 Mol.)  $\text{SeO}_2$  wurden in heißem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Kochen vertrieben; dann wurde die Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert und in Eis stehen gelassen (Volum etwa 300 ccm). Es schied sich langsam ein feinkristallinischer Niederschlag aus, der nach 3 Stunden scharf abgesaugt, aber nicht gewaschen, und dann auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute 15 g. Er erwies sich bei der Analyse als selenfreies Ammoniumparamolybdat:

Gefunden:	12.71% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ;	81.43% $\text{MoO}_3$ ;	5.86% $\text{H}_2\text{O}$
Berechnet:	12.64% „ ;	81.53% „ ;	5.83% „ .

Aus der Mutterlauge schieden sich bei etwa 14tägigem Stehen farblose kristallinische Krusten aus, die aus dem Ammonium-2,8-selenitmolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 64) bestanden:

Gefunden:	9.74% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ;	70.41% $\text{MoO}_3$ ;	13.60% $\text{SeO}_2$
Berechnet:	9.64% „ ;	71.08% „ ;	13.72% „



Bei einer Wiederholung des Versuches mit den gleichen Mengen  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SeO}_2$  wurde die ammoniakalische Lösung statt mit Essigsäure mit Salpetersäure angesäuert. Es wurde so viel Salpetersäure zugesetzt, daß der zuerst entstehende voluminöse hellgelbe Niederschlag eben noch in Lösung ging. Volumen der Lösung etwa 500 ccm. Beim Stehen über Nacht schied sich eine schnee-weiße harte Kruste von kleinen glänzenden Kriställchen aus. Ausbeute 36 g. Sie erwies sich bei der Analyse als das durch etwas saures Ammoniummolybdat verunreinigte Ammonium-2,8-selenitmolybdat  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 65).

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II (umkristallisiert)
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.53	9.70	9.45
$\text{SeO}_2$	13.57	12.93	12.27
$\text{MoO}_3$	70.30	70.62	70.27
$\text{H}_2\text{O}$	6.60	—	—

#### 20. Versuch. Es wurden

- I. 28.8 g  $\text{MoO}_3$  und 16.68 g  $\text{SeO}_2$  (4 Mol.  $\text{MoO}_3$  + 3 Mol.  $\text{SeO}_2$ )  
 II. 21.6 „ „ „ 22.24 „ „ (3 „ „ + 4 „ „ )  
 III. 14.4 „ „ „ 27.80 „ „ (2 „ „ + 5 „ „ )  
 IV. 7.2 „ „ „ 33.36 „ „ (1 „ „ + 6 „ „ )

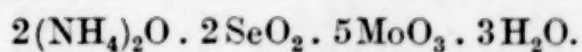
in Ammoniak gelöst; die Lösungen wurden zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks so lange gekocht, bis sie gegen Lackmus schwach sauer reagierten (dabei riechen die siedenden Lösungen stark nach Ammoniak). Die Lösungen sind um so stärker gelb gefärbt, je mehr  $\text{SeO}_2$  sie enthalten. Volum 200—300 ccm. Die warmen Lösungen wurden dann tropfenweise mit Eisessig versetzt:

Aus I. schied sich dabei sofort ein sehr voluminöser, aus feinen verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag aus; er wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute 32.5 g.

Aus II. schied sich langsam ein feinpulveriger kristallinischer Niederschlag aus, bei weiterem Stehen darauf seidenglänzende Nadeln; letztere wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit wurde in der Wärme stehen gelassen, um die neuerliche Ausscheidung der Nadeln zu verhindern. Sie schieden sich aber beim Erkalten wieder aus, während sich der feinpulverige Niederschlag nicht vermehrte. Als die schönen radialstengeligen Nadeln aber mehrere Tage mit der Mutterlauge standen, zerfielen sie in ein kristallinisches Pulver.

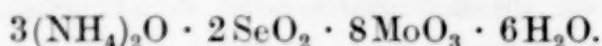
Aus III. und IV. schied sich zunächst nichts aus, auch nicht auf Zusatz von viel Eisessig; bei längerem Stehen der essigsäuren Lösungen kristallisierten aber schöne, zu radialstengeligen Kugeln vereinigte, seidenglänzende Nadeln aus. Ausbeute aus III.: 18.2 g; aus IV.: 7 g.

Schon durch die Tatsache, daß die Ausbeute mit dem  $\text{MoO}_3$ -Gehalt der Lösungen sank, wurde angedeutet, daß keineselenigsäurereichen Salze entstanden. Die Analysen ergaben, daß in allen Fällen das gleiche Salz auskristallisiert war, nämlich:



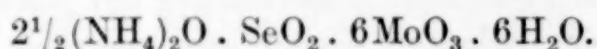
	Berechnet:	Gefunden:		
		I	III	IV
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.46 %	9.66	9.55	9.58
$\text{SeO}_2$	20.21 %	20.29	20.81	21.59
$\text{MoO}_3$	65.42 %	65.27	64.45	63.75
$\text{H}_2\text{O}$	4.91 %	—	—	—

Der von I zu IV steigende Gehalt an  $\text{SeO}_2$  rührt offenbar nur von einer Verunreinigung durch die immer selenreichere Mutterlauge her. — Daß es sich um das Ammonium-2,5-selenitmolybdat handelt, geht auch aus dem Verhalten der Substanz II hervor; das kristallinische Pulver, in das die Nadeln zerfallen waren, bestand aus dem Ammonium-2,8-selenitmolybdat



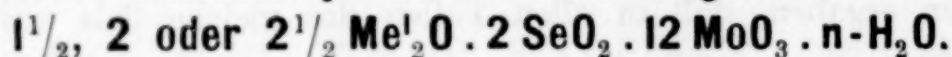
	Berechnet:	Gefunden:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.72%	9.42%
$\text{SeO}_2$	13.54%	13.77%
$\text{MoO}_3$	70.15%	70.46%
$\text{H}_2\text{O}$	6.59%	—

Auf die Existenz eines Ammoniumsalses, das sich vom Ammoniumparamolybdat durch Ersatz nur einer  $\text{MoO}_3$ -Gruppe durch eine  $\text{SeO}_2$ -Gruppe ableitet, deutet die wiederholte Beobachtung hin, daß sich aus heißen, ammoniakalischen Lösungen, welche  $\text{MoO}_3$  und  $\text{SeO}_2$  im molekularen Verhältnis 6:1 enthalten (43.2 g  $\text{MoO}_3$  und 5.56 g  $\text{SeO}_2$  in etwa 300 ccm Flüssigkeit) bisweilen zuerst kleine Mengen eines feinkristallinischen, aus mikroskopischen doppeltbrechenden Prismen bestehenden Niederschlages ausscheiden, der  $\text{SeO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  ungefähr im Verhältnis 1:6 enthält. Wie Versuch 19 zeigt, kristallisiert aus derartigen Lösungen im allgemeinen zuerst Ammoniumparamolybdat, dann 2,5- oder 2,8-Selenitmolybdat aus; der 1,6-Niederschlag scheidet sich, vermutlich infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse, nicht immer und, wenn überhaupt, in so geringer Menge aus, daß keine genauen Analysen ausgeführt werden konnten. Zwei Salze, die wir bei verschiedenen Versuchen erhielten, zeigten ungefähr folgende Zusammensetzung:



		Berechnet:	Gefunden:	
			I	II
$2\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	10.73	10.05	10.45
$\text{SeO}_2$	111.2	9.16	8.52	8.72
$6\text{MoO}_3$	864.0	71.20	72.33	73.13
$6\text{H}_2\text{O}$	108.1	8.91	—	—
	1213.5	100.00		

#### D. Gelbe Selenitmolybdate von der allgemeinen Formel



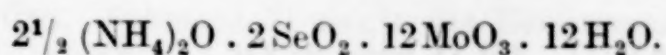
Gemeinschaftlich bearbeitet

mit W. VON BLOCHIN und HEINZ OBPACHER.

21. Versuch. 10 g  $\text{MoO}_3$  und 10 g  $\text{SeO}_2$  wurden in der hinreichenden Menge Ammoniak gelöst, die Lösung auf etwa 900 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 30 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Es bildete

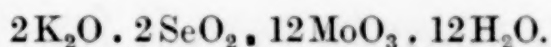


sich ein hellgelber feinpulveriger Niederschlag, der abgesaugt und, da er beim Waschen mit Wasser leicht kolloidal in Lösung geht, mit der Waschflüssigkeit ausgewaschen wurde, die nach Woy<sup>1)</sup> zum Auswaschen des Ammoniumphosphatmolybdates verwendet wird (200 g Ammoniumnitrat und 160 ccm Salpetersäure in 4 l enthaltend). Der Niederschlag wurde schließlich bei etwa 90° getrocknet. Er ist vollkommen amorph und läßt sich schwer abfiltrieren.



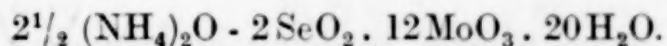
		Berechnet:	Gefunden:	
$2\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	5.67	5.62	5.64
$2\text{SeO}_2$	222.4	9.68		9.61
$12\text{MoO}_3$	1728.0	75.24	75.27	
$12\text{H}_2\text{O}$	216.2	9.41	—	
	2296.8			

Bei einer Wiederholung des Versuches mit den gleichen Mengen, nur unter Verwendung von Kalilauge statt Ammoniak wurde ein dem Ammoniumsalz gleichendes Kaliumsalz erhalten, das nach der gleichen Behandlung ungefähr folgende Zusammensetzung zeigte:



	%	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SeO}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Berechnet:		8.00	9.44	73.38	9.18
Gefunden:		7.91	7.73	72.29	—
		8.15			

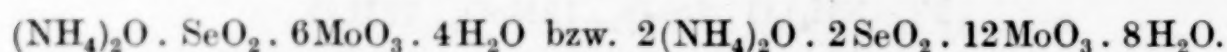
22. Versuch. Die selenige Säure wurde wie die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch Ammoniummolybdatlösung nach dem Verfahren von Woy gefällt, und zwar wurden 0.3 g  $\text{SeO}_2$  in 150 ccm Wasser mit 90 ccm Ammoniumnitratlösung (340 g im Liter enthaltend) und mit 50 ccm 20%iger Salpetersäure versetzt, bis nahe zum Sieden erhitzt und dann mit 360 ccm heißer 3%iger Ammoniummolybdatlösung in dünnem Strahle gefällt. Es trat zuerst eine milchige Trübung auf, dann färbte sich die Lösung gelb und es schied sich ein hellgelber Niederschlag aus, der allmählich feinpulverig wurde und sich zu Boden setzte. Nach einer Viertelstunde wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Waschflüssigkeit gewaschen und lufttrocken analysiert. Die Zusammensetzung des Niederschlages schwankte bei verschiedenen Versuchen ziemlich stark; bei längerem Kochen, bzw. bei längerer Einwirkung von Salpetersäure, wird der Niederschlag molybdänreicher; molybdänreichere Produkte erhält man auch, wenn man umgekehrt die selenige Säure in die heiße Molybdatlösung eingießt (Analyse II).



		Berechnet:	Gefunden:		
			I	II	III
$2\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	5.34	5.48	5.40	5.48
$2\text{SeO}_2$	222.4	9.11	9.15	5.55	9.76
$12\text{MoO}_3$	1728.0	70.79	70.59	76.80	74.34
$20\text{H}_2\text{O}$	360.3	14.76	—	—	—
	2440.9	100.00			

<sup>1)</sup> Siehe z. B. TREADWELL, Quantitative Analyse, 5. Aufl. (1911), S. 360.

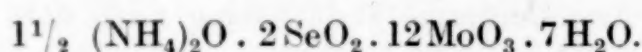
23. Versuch. Als eine Lösung von 43.2 g  $\text{MoO}_3$  und 5.6 g  $\text{SeO}_2$  (mol. Verhältnis  $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2 = 6 : 1$ ) in Ammoniak nach dem Verdünnen auf etwa 2 l siedend heiß mit 100 ccm konz. Salpetersäure versetzt wurde, schied sich ein hellgelber Niederschlag aus, der nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen auf dem Wasserbade mit salpetersäurehaltigem Wasser dekantierend gewaschen, abgesaugt und bei  $90^\circ$  getrocknet wurde.



%	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$\text{SeO}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Berechnet:	4.74	10.11	78.59	6.56
Gefunden:	4.95	10.00	78.36	—

Alle Versuche, eine dem bekannten Ammonium-1,12-phosphat molybdat analoge Selenigsäureverbindung darzustellen, waren erfolglos. Aus Lösungen, die auf 1 Mol.  $\text{SeO}_2$  12 Moleküle  $\text{MoO}_3$  enthielten, fielen beim Ansäuern mit Salpetersäure gelbe 1,6-Selenitmolybdate aus.

24. Versuch. 14.4 g  $\text{MoO}_3$  und 0.9 g  $\text{SeO}_2$  ( $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2 = 12 : 1$ ) wurden in Ammoniak gelöst, mit 50 g Ammoniumnitrat versetzt, auf 250 ccm verdünnt und heiß mit 25 ccm konzentrierter Salpetersäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bei  $90^\circ$  getrocknet. Amorphes gelbes Pulver.



%	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$\text{SeO}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Berechnet:	3.63	10.32	80.20	5.85
Gefunden:	3.84	10.58	79.32	—

### E. Selenitmolybdate, die auf 6 Mol. $\text{MoO}_3$ 6 oder 7 Mol. $\text{SeO}_2$ enthalten.

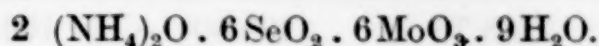
25. Versuch. Es wurden

- I. 28.8 g  $\text{MoO}_3$  und 16.68 g  $\text{SeO}_2$  (mol. Verh.  $\text{MoO}_3 : \text{SeO}_2 = 4 : 3$ )
- II. 21.6 „ „ „ 22.24 „ „ ( „ „ „ „ = 3 : 4)
- III. 14.4 „ „ „ 27.80 „ „ ( „ „ „ „ = 2 : 5)
- IV. 7.2 „ „ „ 33.36 „ „ ( „ „ „ „ = 1 : 6)

in der hinreichenden Menge heißem, verdünntem Ammoniak gelöst und die auf etwa 250 ccm verdünnten Lösungen bis zum Auftreten eines dauernden Niederschlages mit Salpetersäure versetzt. Es kann um so mehr Salpetersäure zugesetzt werden, ohne daß ein dauernder Niederschlag entsteht, je mehr  $\text{SeO}_2$  in der Lösung ist; bei I. ruft schon ein geringer Salpetersäurezusatz Fällung hervor; bei IV. kann man viel konzentrierte Salpetersäure zusetzen, ohne daß eine Trübung entsteht. Man kann aber auch zu I, II und III sehr erhebliche Mengen von Salpetersäure zusetzen, wenn man unter fortwährendem Kochen die verdünnte Säure in kleinen Anteilen einträgt und immer wartet, bis die ent-

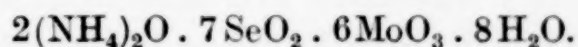


standene Fällung sich wieder gelöst hat. Von der auch nach längerem Kochen bleibenden Trübung wurde schließlich abfiltriert. Aus IV schied sich auf Zusatz von viel konz. Salpetersäure schließlich auch ein gelber Niederschlag ab, von dem abfiltriert wurde. Aus den heißen salpetersauren Lösungen schieden sich beim Erkalten über Nacht gelblichweiße kristallinische Niederschläge aus, die bei II, III und IV abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Substanz II zeigte die Zusammensetzung:



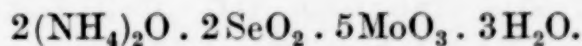
		Gefunden:		
		Berechnet:	II	<sup>1</sup>
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	130.2	7.14	6.63	6.60
$6\text{SeO}_2$	667.2	36.59	36.26	36.19
$6\text{MoO}_3$	864.0	47.38	48.12	48.41
$9\text{H}_2\text{O}$	162.14	8.89	—	—
1823.5		100.00	—	—

Die Substanzen III und IV waren selenreicher; ihre Zusammensetzung entspricht am besten der Formel



		Gefunden:		
		Berechnet:	III	IV
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	104.16	5.51	6.34	5.04
$7\text{SeO}_2$	778.4	41.17	40.32	41.35
$6\text{MoO}_3$	864.0	45.70	45.32	45.83
$8\text{H}_2\text{O}$	144.13	7.62	—	—
1890.7		100.00		

Aus I schied sich nur wenig von dem gelblichweißen Niederschlag aus; darauf aber schöne, glänzende, weiße Nadeln in reichlicher Menge. Letztere wurden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, die Lösung filtriert und wieder kristallisieren gelassen. Die Nadeln schieden sich nunmehr ganz rein aus (Ausbeute 27 g) und erwiesen sich bei der Analyse als das Ammonium-2,5-selenitmolybdat:



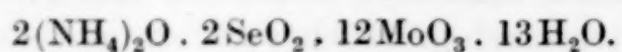
Gefunden: 9.42%  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ; 20.07%  $\text{SeO}_2$ ; 65.53%  $\text{MoO}_3$ ,

Berechnet: 9.46% „ ; 20.21% „ ; 65.42% „ .

Die Filtrate von II, III und IV blieben bei längerem Stehen ganz klar; beim Versetzen mit mehr Salpetersäure trübte sich nur das von II milchigweiß und ließ allmählich einen weißen voluminösen Niederschlag fallen, der beim Erwärmen auf dem Wasserbad schwefelgelb und feinpulverig wurde. Er wurde

<sup>1</sup> Wurde bei einer Wiederholung des Versuches 25, II, mit 10 g  $\text{MoO}_3$  und 10 g  $\text{SeO}_2$  erhalten.

abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



		Berechnet:	Gefunden:
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	104.16	4.55	4.63
2SeO <sub>2</sub>	222.4	9.72	9.74
12MoO <sub>3</sub>	1728.0	75.50	75.35
13H <sub>2</sub> O	234.2	10.23	10.28 (Diff.)
<hr/>			
	2288.76	100.00	100.00

München, Chemisches Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im Juni 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1915.



## Über den Schmelzpunkt „gepreßter“ Kristalle.

VON MEINHARD HASSELBLATT.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Werden Kristalle mit einem nicht dicht schließenden Stempel gepreßt, so daß die Schmelze frei abfließen kann, so soll nach POYNTING<sup>1</sup> ihr Schmelzpunkt unter diesen Umständen wesentlich erniedrigt werden. Infolgedessen tritt bereits weit unterhalb des normalen Schmelzpunktes unter dem Stempel Verflüssigung ein, die Schmelze fließt ab und kristallisiert an pressungsfreien Stellen wieder. Hierdurch würde ein Fließen des Kristalls vorgetäuscht werden, und so soll sich beispielsweise das Fließen des Gletschereises erklären.

W. OSTWALD<sup>2</sup> und andere, zuletzt P. NIGGLI<sup>3</sup>, haben diese Theorie weiter entwickelt. Der thermodynamischen Ableitung liegt in der einen oder anderen Form stets der folgende Gedankengang zugrunde.

$p$  soll den Druck auf der Flüssigkeit bezeichnen,  $p + \Delta p$  den Druck auf den Kristallen,  $\Delta p$  also den Überdruck.  $v''$  möge das spezifische Volumen der Kristalle,  $v'$  das der Schmelze bezeichnen,  $q$  die Schmelzwärme,  $T$  bzw.  $T - \Delta T$  den Schmelzpunkt beim gleichmäßigen Druck  $p$  auf Kristall und Schmelze und den gesuchten Schmelzpunkt.

Wir vollziehen bei der Temperatur  $T - \Delta T$  den folgenden Kreisprozeß. Wir lassen die gepreßten Kristalle durch Wärme-

<sup>1</sup> POYNTING, *Phil. Mag.* [5] 12 (1881), 32.

<sup>2</sup> W. OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chemie* II, 2. S. 374.

<sup>3</sup> P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* 91 (1915), 107.

zufuhr unter den gesuchten Gleichgewichtsbedingungen schmelzen. Hierbei wird vom Stempel die mechanische Arbeit  $v'' \cdot \Delta \Pi$  geleistet. Dann lassen wir die Schmelze unter dem Druck  $p$  sich in Kristalle derselben Temperatur  $T - \Delta T$  verwandeln. Hierbei können wir nach dem zweiten Wärmesatz die Affinitätsarbeit  $\frac{q \cdot -\Delta T}{T}$  gewinnen, da die Schmelze um den (stets positiven) Betrag  $\Delta T$  unterkühlt ist. Die erhaltenen Kristalle bringen wir schließlich wieder unter den Druck  $p + \Delta \Pi$ . Die Kompressionsarbeit hierbei können wir vernachlässigen.

Da bei einem isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null sein muß, so ist  $v'' \cdot \Delta \Pi = \frac{\Delta T \cdot q}{T}$  oder als Differentialgleichung  $\frac{dT}{d\Pi} = -\frac{v'' \cdot T}{q}$ , wobei  $p$  als konstant gedacht ist.

Dieselbe Formel hat NIGGLI<sup>1</sup> mit Hilfe des thermodynamischen Potentials abgeleitet. In dieser Ableitung ist implicite derselbe Kreisprozeß enthalten.

Vergleicht man die erhaltene Formel mit derjenigen für gleichen Druck auf Kristall und Schmelze, so sieht man, daß bei sonstiger Übereinstimmung in der letzten Formel die Differenz  $v' - v''$  statt  $-v''$  auftritt. Die Pressung sollte also den gleichmäßigen Druck ihrer absoluten Wirkung nach weit übertreffen, für die meisten Stoffe etwa um 10—20 Mal.

2. Dies ist in ihren wesentlichen Zügen die von den erwähnten Autoren gegebene Theorie. Sie ist von G. TAMMANN<sup>2</sup> bereits einer Kritik unterzogen worden. Im Folgenden soll das Problem noch von einer etwas anderen Seite her betrachtet werden.

Zunächst fällt an dem angeführten Kreisprozeß auf, daß er sich nicht umkehren läßt. Es können sich nicht aus der Schmelze gepreßte Kristalle ausscheiden und den Druckstempel heben. Da aber während des Kreisprozesses lauter Gleichgewichtszustände durchlaufen werden sollen, so blieben die thermodynamischen Gleichungen doch anwendbar und die abgeleitete Formel wäre richtig, wenn der Prozeß sich wirklich in der angegebenen

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 162—181. Z. anorg. Chem. 92 (1915), 37.



Weise vollziehen liesse. Diese Voraussetzung aber soll im folgenden bestritten werden.

Wir müssen genau zwischen zwei Fällen unterscheiden. Entweder es herrscht an einem bestimmten Punkt eines Kristalls ein allseitiger Druck, welchem an der Kristalloberfläche ein Gegendruck der angrenzenden Phase gegenübersteht. Oder aber dieser Gegendruck fehlt, der Kristall wird durch eine einseitige Belastung deformiert, bis seine elastischen Kräfte die hinreichenden Gegenkräfte liefern. Diesen Zustand wollen wir als Spannung bezeichnen.

Wird nun das in Rede stehende Experiment ausgeführt, werden Kristalle unter einem nicht dicht schließenden Stempel gepreßt, so kann das Folgende eintreten. Dort, wo die Flüssigkeit frei abfließen kann, kommt es in den Kristallen nur zur Ausbildung einer Spannung. Nur dort, wo entgegen der eigentlichen Bedingung die Flüssigkeit nicht frei abfließt, kann es zu wirklichen Drucken im Kristall kommen. Dann ist aber auch die Schmelze gedrückt und der Schmelzpunkt entspricht der gewöhnlichen Schmelzkurve. Also ein Freiabfließen der Flüssigkeit schließt einen Druck an der Kristalloberfläche aus und läßt nur eine Spannung zu. Andernfalls müßte ja auch in der obersten Kristallschicht Druck herrschen, die angrenzende Flüssigkeitsschicht aber druckfrei sein; wir hätten also ein geradezu unendliches Druckgefälle, was offenbar widersinnig ist.

Für den Fall der Spannung der Kristalle durch Druck oder Zug haben nun J. W. GIBBS<sup>1</sup> und E. RIECKE<sup>2</sup> die Schmelzpunkts-erniedrigung abgeleitet.<sup>3</sup> Diese ist stets nur sehr unbedeutend, für Eis nach RIECKE z. B. bei Beanspruchung bis zur Festigkeitsgrenze 0.017°. Nach G. TAMMANN bleibt der Effekt für fast alle Stoffe innerhalb der Fehlergrenzen der Schmelzpunktsbestimmung.

Eine Ursache hiervon ist die geringe Festigkeit der Stoffe bei ihrem Schmelzpunkt, ihre große Neigung, als Kristalle zu fließen, wodurch nur geringe Spannungen angewandt werden können. Die

---

<sup>1</sup> Thermodynamische Studien, Übersetzung von W. OSTWALD, S. 219.

<sup>2</sup> E. RIECKE, *Wied. Ann. d. Phys.* **54** (1895), 731.

<sup>3</sup> Eine kurze Wiedergabe dieser Ableitungen findet sich in der angeführten Arbeit von G. TAMMANN.

Hauptursache ist aber, daß bei Spannungszuständen bloß die Kompressionsarbeit in Affinitätsarbeit verwandelt wird. Infolge der geringen Kompressibilität fällt sie verschwindend aus gegenüber der Arbeit des Druckes über das ganze Kristallvolumen ( $\Delta p \cdot v''$ ), die POYNTING, OSTWALD und NIGGLI einsetzen.

Stellen wir uns einen Kristallzylinder vor, welcher von den beiden Grundflächen her gepreßt wird. An der freien Seitenfläche soll er schmelzen. Wird der Druck auf die Oberflächeneinheit konstant gehalten bei fortschreitendem Dünnerwerden des Zylinders, so ist es klar, daß nur die mechanische Arbeit der Kompression geleistet worden ist.

Ein derartiges Gleichgewicht mit gespannten Kristallen liegt aber, wie vorhin gezeigt wurde, immer beim Pressen der Kristalle bei freiem Abfluß der Flüssigkeit vor. Der Kristall würde zuerst an den Seiten schmelzen und dort, wo Spalten der Schmelze freien Abfluß sichern, nicht aber an den Grundflächen. Wenn die ganze Kristallmasse hinreichend ausgehöhlt ist, um den Druck mechanisch nicht mehr tragen zu können, so würde ein Fließen im kristallinen Zustande oder ein Einsturz mit Nachrücken des Druckstempels erfolgen. Dies ist aber ein Vorgang mit Entropievermehrung; wirklich ausgenutzt wird für den Schmelzprozeß nur die Kompressionsarbeit.

3. Es läßt sich gegen eine praktisch beobachtbare Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Spannung des Kristalls und erst recht durch „Pressung“ noch ein Bedenken erheben.

Die Schmelze soll hierbei einem gewöhnlichen Kristall gegenüber unterkühlt sein. Von einer spontanen Kristallisation dieser Schmelze wollen wir absehen; wohl aber erscheint es möglich, daß sich auf dem gepreßten Kristall ungepreßte Kristallschichten absetzen. Ob dieser Fall eintritt oder die neuen Kristallschichten auch Pressung zeigen müßten, läßt sich nicht ohne Experiment entscheiden. Der erstere Fall würde aber zur Folge haben, daß ein Schmelzen nur in mikroskopischem Bereich bloß vorübergehend stattfindet.

4. Wir waren zum Schluß gekommen, daß Kristalle unter Druck sich nicht in direkter Berührung mit einer ungepreßten Schmelze befinden können. Es ist aber ein indirektes Gleichgewicht zwischen beiden möglich, wenn das Druckgefälle in geeigneter Weise durch eine zwischen beide geschaltete Phase realisiert wird. Ein Beispiel bietet der folgende Apparat (Fig. 1).



In die reine Schmelze ist eine osmotische Zelle hineingestellt, gefüllt mit derselben Schmelze, in welcher aber noch ein indifferenten Stoff gelöst ist, welcher unter den Versuchsbedingungen weder auskristallisieren oder mit dem Lösungsmittel Mischkristalle bilden soll, noch auch die Fähigkeit besitzt, die für das Lösungsmittel durchlässige semipermeable Membran zu passieren. In der osmotischen Zelle sollen sich Kristalle des Lösungsmittels befinden, die mit der

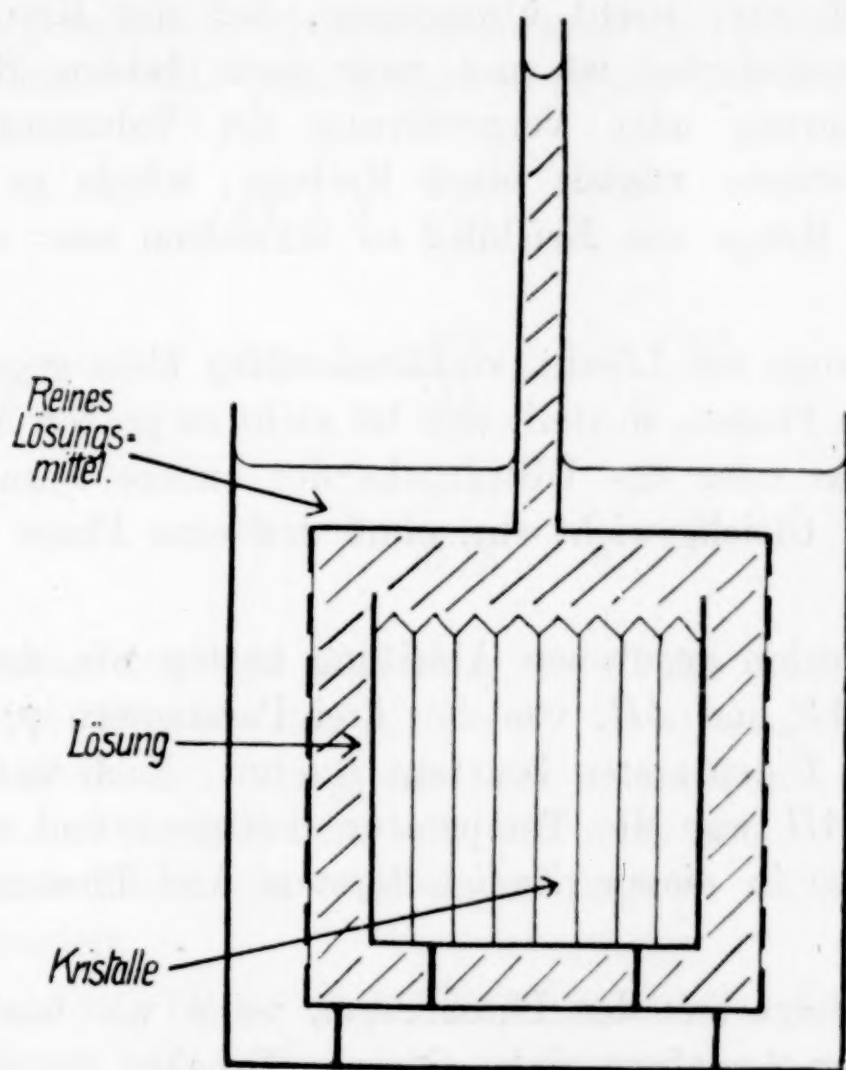


Fig. 1.

Lösung und durch deren Vermittlung auch mit der äußeren Flüssigkeit im Gleichgewicht sind.

Der Schmelzpunkt der Kristalle, wie sie ihn in der äußeren Flüssigkeit zeigen würden, wird zunächst durch den gelösten Stoff oder, wie wir auch sagen können, den osmotischen Druck der Lösung  $\Delta P$  beeinflußt; ferner auch durch die hydrostatische Druckdifferenz  $\Delta \Pi$ . Nach den bekannten Formeln ist für kleine Differenzen:

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial \Pi} \Delta \Pi + \frac{\partial T}{\partial P} \cdot \Delta P = \frac{(v' - v'') T}{q} \Delta \Pi + \frac{-v' \cdot T}{q} \cdot \Delta P.$$

Für das osmotische Gleichgewicht ist aber die notwendige und hinreichende Bedingung  $\Delta\Pi = \Delta P$  und es wird

$$\Delta T = \frac{(v' - v'') \cdot T}{q} \cdot \Delta\Pi - \frac{v' \cdot T}{q} \cdot \Delta\Pi, \quad \frac{\Delta T}{\Delta\Pi} = \frac{-v'' \cdot T}{q}, \quad (1)$$

wobei der Druck auf der Flüssigkeit  $p$  als konstant angenommen ist. Es ist dies die bereits von POYNTING abgeleitete Gleichung. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß der Kreisprozeß in diesem Fall realisierbar ist und zwar nach beiden Richtungen. Eine Verkleinerung oder Vergrößerung des Volumens der Lösung, beispielsweise mittels eines Kolbens, würde es gestatten, eine beliebige Menge des Kristalls zu schmelzen oder sich bilden zu lassen.

Ist die Menge der Lösung verhältnismäßig klein gegenüber den beiden anderen Phasen, so stellt sich bei nicht zu großen Änderungen der Temperatur oder des Überdrucks der andere Parameter von selbst auf das Gleichgewicht ein, ohne daß eine Phase etwa ganz verschwindet.

Bei der vorhin gegebenen Ableitung hatten wir, nach Gleichsetzung von  $\Delta P$  und  $\Delta\Pi$ , von den drei Parametern  $p$ ,  $\Delta\Pi$  (bzw.  $p + \Delta\Pi$ ) und  $T$  den ersten konstant gesetzt. Nach weiterer Festsetzung von  $\Delta\Pi$  war die Temperatur bestimmt und umgekehrt. Wir haben also in diesem Zweistoffsystem drei Phasen und zwei Freiheitsgrade.

Dasselbe folgt aus der Phasenregel, wenn wir beachten, daß diese unter der Annahme eines einzigen Druckes für alle Phasen abgeleitet ist. Es ist klar, daß wir für jeden neueingeführten Parameter einen Freiheitsgrad mehr erhalten. Im vorliegenden Fall führt die Annahme eines zweiten Druckes zu zwei Freiheiten statt einer.

Die Konzentration und der osmotische Druck  $P$  legen einander eindeutig fest, ebenso der osmotische Druck  $P$  und der Überdruck  $\Pi$  unter der Bedingung des osmotischen Gleichgewichts. Ist  $p$  der Druck auf der äußeren Flüssigkeit, so gibt uns das Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristallen schließlich eine allgemeine Gleichung

$$T = f(p, \Pi) \quad \text{oder} \quad dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial \pi} d\Pi.$$



Der erste Differentialquotient wird durch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gegeben, der zweite durch die vorhin abgeleitete. Es wird also

$$dT = \frac{(v' - v'') \cdot T}{q} \cdot dp - \frac{v'' \cdot T}{q} \cdot d\Pi. \quad (2)$$

Diese Gleichung gibt uns eine Beziehung zwischen drei Veränderlichen. Diese Beziehung wird, wenn man sie nicht im Raume darstellen will, graphisch am deutlichsten, wenn man je eine der Variablen unveränderlich erhält. Man kommt so zu den drei Gleichungen:

$$dT = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial \Pi} = \frac{-v''}{v' - v''} \quad (3)$$

$$d\Pi = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{(v' - v'')T}{q} \quad (4)$$

$$dp = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial \Pi} = \frac{-v''}{q} \cdot T. \quad (5)$$

Bei Anwendung der Gleichung (3) ist im Auge zu behalten daß negative Drucke für  $\Pi$  ( $= P$ , dem osmotischen Druck) überhaupt nicht und für  $p$  nur sehr beschränkt realisiert werden können. Die Gleichung (3) ist auch schon von OSTWALD und von NIGGLI auf das von ihnen fingierte Gleichgewicht angewandt worden.

Die Gleichung (4) ist wieder die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung. Ebenso haben wir in der Gleichung (5) wieder die vorhin, benutzte Gleichung (1) wiedererhalten.

Die Gleichung (5) läßt sich auf dem  $p, T$ -Diagramm für jeden äußeren, konstant gehaltenen Druck  $p$  durch eine  $\Pi, T$ -Kurve darstellen. Für  $p = 0$  erhalten wir beispielsweise die Kurve  $ab$  (Fig. 2).

Bei der Temperatur  $T_1$  ist z. B. die Schmelze  $c$  ( $p = 0$ ) im Gleichgewicht mit dem Kristall  $b$  ( $\Pi_1$ ).

Für jeden höheren Druck auf der äußeren Flüssigkeit beginnt bei der Schmelzkurve  $adg$  wieder eine solche Kurve, deren es im ganzen eine unendliche Schar gibt. So können bei der Temperatur  $T_2$  die Flüssigkeit  $f$  und der gepreßte Kristall  $e$  im Gleichgewicht sein, ebenso aber auch  $i$  und  $h$  und noch unendlich viele Punktpaare, entsprechend Gleichung (3).

Die soeben abgeleiteten Formeln sind formal mit den von NIGGLI abgeleiteten identisch, haben aber ein anderes Anwendungsgebiet, als NIGGLI es für seine Formeln annimmt. Bedingung für die Anwendung dieser Formel ist vor allem das Vorhandensein eines Systems,

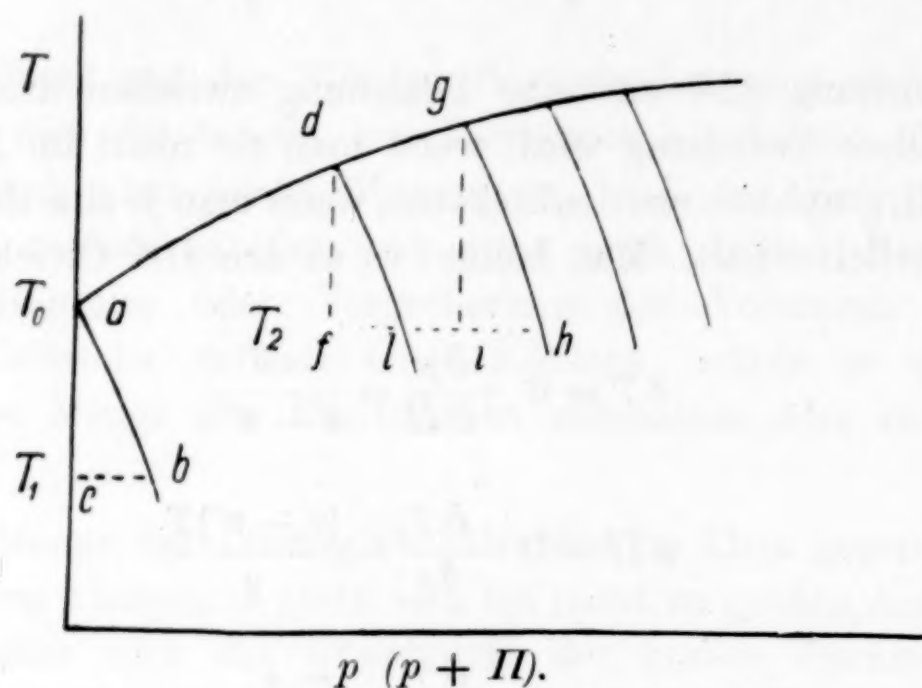


Fig. 2.

in dem die Druckdifferenz zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze durch irgendeine Hülle, hier vermittelt einer Lösung durch eine semipermeable Membran, aufgenommen wird.

In dem von uns betrachteten Fall ist die äußere Flüssigkeit stets unterkühlt in bezug auf Kristalle beim selben Druck. Wenn dies auch im Laboratorium kein Hindernis wäre, das Experiment wirklich auszuführen, so dürften derartige Erscheinungen in der Natur sich wohl kaum abspielen. In Frage käme hierfür ohnehin wohl nur das Gefrieren von Zellsäften.

Unter den gewöhnlich auftretenden Bedingungen ist, wie wir gesehen haben, die Schmelzpunktserniedrigung nur eine minimale. Sie reicht also jedenfalls nicht aus, um das Fließen von Gletschereis und von Gesteinsmassen oder von Metallen, etwa beim Drahtziehen, zu erklären. G. TAMMANN<sup>1</sup>, der hierauf aufmerksam gemacht hat, gelang es aber auch, zu zeigen, daß alle diese Vorgänge eine andere, völlig befriedigende Erklärung finden. Es fließen nämlich die Kristalle als solche durch Bildung von Gleitflächen. Und das ist nicht nur eine gut bestätigte Theorie, sondern kann auch genau mikroskopisch beobachtet werden.

<sup>1</sup> l. c.; Lehrbuch der Metallographie S. 91 ff.



Andererseits ist das Fließen durch vorübergehendes Schmelzen, welches POYNTING und OSTWALD annehmen, nicht nur theoretisch ausgeschlossen, sondern es konnte auch experimentell von G. TAMMANN<sup>1</sup> konstatiert werden, daß eine derartige Erscheinung ausbleibt, wo sie nach den genannten Autoren erfolgen sollte.

---

<sup>1</sup> Kristallisieren und Schmelzen S. 169—181; Lehrbuch der Metallographie S. 91 ff.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie. Juni 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1915.

## Über Berylliumnitrid.

VON FR. FICHTER UND EMIL BRUNNER.

Die große Ähnlichkeit zwischen Aluminium- und Berylliumverbindungen veranlaßte uns, das Berylliumnitrid darzustellen und zu untersuchen.

Berylliumnitrid ist mehrfach in der Literatur erwähnt worden. A. C. VOURNASOS<sup>1</sup> erhielt durch Einwirkung von Berylliummetall auf Kaliumcyanid oder auf Mercuricyanid unter Abscheidung von Kohlenstoff Gemische, welche eine der Bildung von Berylliumnitrid entsprechende Menge von Ammoniak schon bei der Behandlung mit Wasser abspalteten und das entstandene Nitrid als weißes amorphes Pulver erkennen ließen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik spricht im DRP. 237436 von 1909 von der Reinigung der Nitride des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkons und Berylliums, und erwähnt im DRP. 243839 von 1909 die günstige Wirkung einer Beimengung von Berylliumoxyd zur Tonerde bei der Darstellung von Aluminiumnitrid. Die Société générale des nitrures beschreibt im Franz. Pat. 438248 von 1911 die Darstellung von Berylliumnitrid aus einer Mischung von Beryll und Kohle im Stickstoffstrom bei 1400—1500°.

Wir haben den Weg der direkten Synthese des Nitrids aus den Elementen eingeschlagen, nachdem wir uns nach dem Verfahren von FICHTER und JABLONCZYNSKI<sup>2</sup> einen Vorrat von reinem Beryllium dargestellt hatten.

### Ergänzende Angaben über die Gewinnung und die Eigenschaften des Berylliummetalls.

Bei der Herstellung der Salzmischung ( $\text{BeF}_2$  und  $\text{NaF}$ ) für die Schmelze ist es wichtig, daß das Berylliumfluorid (gewonnen durch Auflösen von Berylliumkarbonat in wenig überschüssiger Flußsäure) vor dem Schmelzen möglichst sorgfältig entwässert wird: gegen Ende des Eindampfens gibt man die nötige Menge festes Natriumfluorid zu (entsprechend dem Verhältnis  $2\text{BeF}_2 : \text{NaF}$ ) und schmilzt rasch in der Platinschale auf dem Gebläse zu einem klaren Glas zusammen, wobei der sich abscheidende schwarze Schaum mit einem Platinspatel entfernt wird. Man erhält so beim Arbeiten in kleinen Portionen (20 g) eine vollkommen glasartige, auch beim Erkalten klar bleibende oxydfreie Schmelze, mit größeren

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 77 (1912), 191.

<sup>2</sup> Ber. 46 (1913), 1604.



Portionen (150 g) eine durchscheinende Masse, die sich aber immer noch in Wasser leicht auflöst.

Die Masse wird im Nickeltiegel, der gleichzeitig als Kathode dient, in Portionen von etwa 100 g eingeschmolzen, auf 600° erhitzt und nach Einsenken einer zylindrischen Kohlenanode von 40 mm Durchmesser elektrolysiert. Ist der Kohlenstab richtig durchgewärmt, so verläuft die Elektrolyse ohne Anodeneffekt mit 8–9 Volt Badspannung und mit 10–12 Amp. Stromstärke. Durch Steigerung der Spannung auf 13–14 Volt kann man 20 Amp. durchtreiben. Man sieht in der wasserhellen Schmelze, deren Temperatur durch einen elektrischen Tiegelofen geregelt wird, am Nickeltiegel die Berylliumkristalle wachsen und sich zu Bäumchen aneinanderreihen. Nach 1–2 Stunden werden die Kurzschlüsse zwischen den Berylliumkristallen und der Kohlenanode immer häufiger. Man unterbricht, kratzt den berylliumreichen Wandbelag mit einem Spatel ab, indem man den Elektrolyten möglichst vollständig abtropfen läßt, füllt den Tiegel mit neuer Schmelze wieder bis zur ursprünglichen Höhe auf und setzt die Elektrolyse fort.

Das abgekratzte Material, das nach 6–8stündiger Elektrolyse etwa 8 g Metall enthält, wird grob gepulvert, in der Porzellanreibschale in kleinen Portionen unter energischem Zerdrücken mit kaltem, oft zu erneuerndem Wasser behandelt und schließlich mit Wasser geschlemmt, so daß die feineren, unreinen Partien entfernt werden und nur die gut ausgebildeten Kristalle zurückbleiben, die bei der gasvolumetrischen Analyse einen Metallgehalt von 92% aufweisen. Das Produkt ist zum Zusammenschmelzen rein genug, wenn es nur vorerst tüchtig gepreßt wurde: die Zylinderchen von 10 mm Durchmesser und 5 mm Höhe werden auf ein spez. Gewicht von 1.5 gebracht und dann im Wolframrohr-Vakuumofen<sup>1</sup> in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1450° erhitzt. Das reine Metall quillt in Form von Tropfen aus dem Zylinderchen heraus und schmilzt zu einem Regulus zusammen, während ein Gerüst von Oxyd nebst darin festgehaltenem Metall in Gestalt des Zylinderchens zurückbleibt. Ein Preßkörper von 1.172 g Gewicht ergab einen Regulus von 0.774 g mit 99% Gehalt und einen Rückstand von 0.34 g. Als Unterlage für das Schmelzen des Berylliums dient ein Magnesia- oder ein Alundumschiffchen; steigert man die Temperatur zu hoch, bis 1900°, so reagiert allerdings das Beryllium mit dem Magnesiumoxyd, und das leichter flüchtige Magnesium destilliert in die kälteren Rohrteile. Die damit festgelegte Reaktion



steht im Einklang mit der Angabe von P. LEBEAU<sup>2</sup>, daß entgegen der Meinung CL. WINKLERS Berylliumoxyd durch Magnesium nicht reduziert wird; sie ist vergleichbar der durch C. MATIGNON<sup>3</sup> vollzogenen Reduktion von Magnesiumoxyd durch Aluminium bei 1200°.

<sup>1</sup> G. OESTERHELD, *Z. f. Elektrochem.* **21** (1915), 54; die Temperaturbeobachtung wurde durch Anbringen eines zweiten seitlichen Fensters erleichtert, so daß sie während des Betriebs gleichzeitig axial und seitlich erfolgen kann.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **123** (1896), 818.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **156** (1913), 1157.

### Verflüchtigung des Berylliums.

Schon bei der zum Zusammenschmelzen gewöhnlich angewandten Temperatur von  $1450^{\circ}$  verflüchtigt sich etwas Berylliummetall bei einem Druck von 6–8 mm Wasserstoff. Um die Erscheinung genauer zu untersuchen, verfertigten wir aus fein gepulvertem geglähtem Berylliumoxyd<sup>1</sup> mit Hilfe von 1% löslicher Stärke und 15% Wasser eine einseitig geschlossene Röhre von 5 cm Länge, die bei  $100^{\circ}$  vorgetrocknet und bei  $1200^{\circ}$  gebrannt wurde. In das Berylliumoxydrohr kam ein Berylliummetallregulus von 0.15–0.2 g Gewicht, und das Ganze wurde in die Wolframröhre hineingeschoben, und bei 6 mm Wasserstoffdruck erhitzt. Wenn die Temperatur über  $1700^{\circ}$  gesteigert wurde, wurde das Berylliumkügelchen fast immer herausgeschleudert, ohne daß ein richtiges Sieden hätte beobachtet werden können. Bei einem Versuche erreichte die abgelesene Temperatur  $1985^{\circ}$  und dann trat das Herausschleudern ein.

Die langsame Verflüchtigung des Metalls konnten wir aber sehr schön feststellen durch 30 Minuten dauerndes Erhitzen eines in der Mitte der Berylliumoxydröhre liegenden Stückchens auf  $1530^{\circ}$  bei 5 mm Wasserstoffdruck. Nach dem Erkalten fand sich ein Teil des Metalls in Form erstarrter blanker Tropfen am geschlossenen Ende (das während der Verflüchtigung eine über dem Schmelzpunkt des Berylliums liegende Temperatur besaß), ein anderer Teil in Form hübscher sechseckiger Blättchen am offenen Ende der Berylliumoxydröhre. Fast die Hälfte des angewandten Metalls war verflüchtigt worden. Das Kondensat war praktisch reines Berylliummetall, denn einer der erhaltenen Tropfen, im Gewicht von 0.0100 g, entwickelte 24.2 ccm Gas von  $0^{\circ}$  und 760 mm, was einem Gehalt von 98.1% Beryllium entspricht.

### Berylliumnitrid aus Berylliummetall und Stickstoff.

Gepulvertes Beryllium nimmt bei hoher Temperatur gasförmigen Stickstoff unter Bildung des Nitrids auf: die Reaktion ist von etwa  $900^{\circ}$  an zu beobachten, verläuft bei  $1000$ – $1100^{\circ}$  mit

<sup>1</sup> Den Schmelzpunkt des Oxydes fanden wir im Graphitrohr im Wasserstoffvakuum zu  $2450^{\circ} \pm 50^{\circ}$ ; E. TIEDE und E. BIRNBRÄUER geben ihn (*Z. anorg. Chem.* 87 [1914], 155) zu  $2400^{\circ} \pm 100^{\circ}$  an. Das Oxyd verflüchtigt sich aber (P. LEBEAU, *Comp. rend.* 123 [1896], 818) so erheblich, daß seine Verwendung als Gefäßmaterial bis  $2400^{\circ}$  ausgeschlossen ist.



brauchbarer Geschwindigkeit, und wird durch weitere Temperaturerhöhung bis 1300° kaum beschleunigt.

Die Darstellung von hochprozentigem Berylliumnitrid nach diesem einfachen Verfahren stößt aber auf verschiedene Schwierigkeiten. Das Beryllium ist hart und sehr schwer zu pulvern, es ist darum nicht genügend fein verteilt und nimmt den Stickstoff nur oberflächlich und unvollkommen auf. Ist einmal eine Nitridkruste entstanden, so läßt sich das Material etwas leichter weiter zerkleinern; es bleibt somit nichts anderes übrig, als abwechselnd mit Stickstoff zu behandeln, zu pulvern, wieder mit Stickstoff zu behandeln, und so fort.

Ein zweiter Übelstand ist die große Neigung, an jeder frisch bloßgelegten reinen Fläche sich sofort zu oxydieren. Das macht sich schon während des Pulverns an der Luft geltend, noch größer aber ist die Gefahr während der Behandlung mit Stickstoff bei hohen Temperaturen, insofern jede Spur eindringenden Luftsauerstoffs augenblicklich vom Metall abgefangen wird. Die Stickstoffaufnahme erfolgt bei weitem nicht so glatt und energisch wie mit Aluminiumbronzepulver und erfordert wegen der ungenügenden Zerteilung des Metalls längere Zeit, wodurch die Möglichkeit der Verunreinigung mit Oxyd gesteigert wird. So erklärt sich das eigentümliche Ergebnis, daß manchmal mit rohem, direkt von der Elektrolyse stammendem 92%igem fein kristallisiertem Beryllium ein besseres Resultat<sup>1</sup> erzielt wird als mit gepulvertem regulinischen Metall von 99–100% Gehalt.

0.2892 g Metall erfuhren bei siebenmaliger Behandlung im Nickelschiffchen<sup>2</sup> im Stickstoffstrom<sup>3</sup> während je 2 Stunden auf 1000–1100° (Nickelrohr, Heraeus-Ofen) unter Umwandlung in ein graues Pulver eine Gewichtszunahme um 0.2180 g oder 75.38%; diese Bestimmung ist nicht ganz genau, weil beim jeweiligen Pulvern zwischen zwei Operationen etwas Verlust eintritt. Zur Analyse kocht man mit 20–30%iger Schwefelsäure, wodurch das Nitrid in einer halben Stunde völlig zersetzt wird, während Berylliumoxyd größtenteils ungelöst bleibt und unverbundenen Berylliummetall sich durch Wasserstoffentwicklung verrät. Die entstandene Lösung enthält den Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat; sie wird mit Kalilauge zersetzt und das Ammoniak in halbnormaler Salzsäure aufgefangen.

<sup>1</sup> A. SPENGEL, *Diss.*, Basel 1912.

<sup>2</sup> Nickel und Platin legieren sich leicht oberflächlich mit Beryllium und werden dadurch matt und brüchig.

<sup>3</sup> Der Stickstoff passierte zuerst ein Verbrennungsrohr mit erhitztem Kupfermetall und erwies sich am hinteren Ende des Nickelrohres als sauerstofffrei.

0.0657 g Rohnitrid verbrauchten 3.07 ccm 0.5-n. HCl entsprechend 0.0215 g N

Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N	50.66%
	Gef. „	32.8 %

Die Bildung des Nitrids ist also noch nicht fertig vollzogen, das Präparat enthält noch freies Beryllium. Aber der gefundene Stickstoffgehalt ist niedriger als der Gewichtszunahme entspricht. 32.8% des Gesamtgewichts 0.5072 g machen nur 0.1664 g (statt 0.2180 g) aus, der Rest der Gewichtszunahme, 0.0516 g, muß von aufgenommenem Sauerstoff herrühren.

#### Darstellung von Berylliumnitrid mit Hilfe von Ammoniak.

Die Verwendung von Ammoniak hat den Vorteil, daß infolge der im Nickelrohr herrschenden Temperatur sehr weitgehende Zersetzung in Stickstoff und Wasserstoff eintritt, wodurch eine reduzierende Atmosphäre geschaffen wird. Das Bedenken, daß die gleichzeitige Gegenwart von Stickstoff und Wasserstoff zur Bildung von Imid- oder Amidartigen Abkömmlingen<sup>1</sup> des Berylliums führe, fällt dahin, wenn man berücksichtigt, daß, soweit bekannt, nur die Hydridbildenden Metalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr) Verbindungen liefern, welche gleichzeitig Stickstoff und Wasserstoff enthalten, während z. B. vom Aluminium und vom Magnesium, die keine Hydride geben, auch keine Amide oder Imide bekannt sind.

In der Tat entsteht auch aus Beryllium durch die Einwirkung des Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff bei 1000° ausschließlich Berylliumnitrid, das noch durch eine kleine Menge Oxyd verunreinigt ist.

0.2506 g Beryllium vermehrten bei achtmaligem, je 1½stündigem Erhitzen auf 1000° im Ammoniakstrom ihr Gewicht um 0.2381 g oder 95.01% auf 0.4887 g, wobei die kleinen, beim jedesmaligen Pulvern eintretenden Verluste nicht berücksichtigt sind.

Das erhaltene Produkt ergab bei der Analyse folgenden Stickstoffgehalt:

0.1500 g Nitrid lieferten nach dem Aufschließen mit 30%iger Schwefelsäure eine Ammoniakmenge, die 10.18 ccm 0.5-norm. Salzsäure oder 0.07126 g N entspricht.

Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N	50.66%
	Gef. „	47.5 %

Das Produkt enthält demnach 93.7% Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> und, da freies Metall nur in Spuren vorhanden ist, 6.3% BeO oder 4.01% O.

<sup>1</sup> Analog den verschiedenen Stoffen, die F. W. DAFERT und R. MIKLAUZ aus Lithium, Calcium und Strontium mit N und H erhielten, *Monatshefte* **31** (1910), 981; **33** (1912), 63; **34** (1913), 1685; *Ber.* **44** (1911), 809.



Eine Operation mit 2.0745 g Beryllium lieferte bei einer Gewichtsvermehrung um 91.9% 3.9815 g eines Präparates mit 46.1% Stickstoffgehalt.

### Eigenschaften des Berylliumnitrids.

Wenn aus Berylliummetall durch Stickstoffaufnahme ein Nitrid der Formel  $\text{Be}_3\text{N}_2$  entsteht, so muß die Gewichtszunahme 102.6%, der N-Gehalt des Produktes aber 50.66% betragen; würde ein Imid der Formel  $\text{BeNH}$  entstehen, so wären die entsprechenden Werte 165.03% und 58.09%, und für ein Amid  $\text{Be}(\text{NH}_2)_2$  betrügen sie gar 352.2% und 68.09%. Die nahe Übereinstimmung der Beobachtungen mit den für  $\text{Be}_3\text{N}_2$  geforderten Werten beweist, daß mit Ammoniak wie mit Stickstoff das normale Nitrid entstanden ist.

Die graue Farbe der nach obigem Verfahren hergestellten Präparate rührt von einer untergeordneten Menge von Kohlenstoff her, wovon noch weiter unten die Rede sein wird. In reinem Zustand ist Berylliumnitrid zweifellos weiß; von bloßem Auge ist keine kristallinische Struktur zu erkennen.

Bei höherer Temperatur, im Wolframrohr-Vakuumofen<sup>1</sup>, machten wir folgende Beobachtungen.

Erhitzt man ein auf einer Wolframunterlage (Bruchstück einer Wolframröhre) befindliches gepreßtes Nitridstückchen in einer Stickstoffatmosphäre von etwa 750 mm Druck langsam auf 1850°, so sublimiert zunächst das im Nitrid schon vorhandene oder daraus durch Sauerstoffspuren entstehende Berylliumoxyd heraus und setzt sich in hübschen feinen Kriställchen in den kälteren Teilen der Wolframröhre ab. Bei weiterer Temperatursteigerung verschwindet allmählich auch das Nitrid; was davon nach 15 Minuten bei 2000 bis 2150° zurückbleibt, beträgt nur ein Viertel der ursprünglichen Menge, ist stark gesintert und glänzend und enthält noch 87.5%  $\text{Be}_3\text{N}_2$ .

Wird die Temperatursteigerung in kürzerer Zeit durchgeführt, um der Verflüchtigung des Nitrids vorzubeugen, so läßt sich in Stickstoff von Atmosphärendruck das Nitrid bei 2200°<sup>2</sup> schmelzen: man sieht, wie das Stückchen zunächst infolge Dampfbildung

<sup>1</sup> Vergl. die analogen Versuche von F. FICHTER und G. OESTERHELD mit Aluminiumnitrid, Z. f. Elektrochem. 21 (1915), 50.

<sup>2</sup> Wannerpyrometer, Genauigkeit  $\pm 40^\circ$ , Anvisieren der Wolframröhre durch das zweite seitliche Fenster.

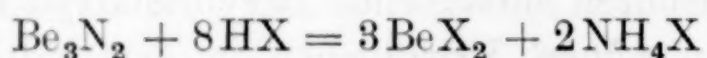
herumtanzt und dann plötzlich verschwindet, weil sich die geschmolzene Masse zum Teil in die Wolframunterlage zieht. Man muß nun sofort den Heizstrom unterbrechen, und findet beim Erkalten eine durchsichtige, kristallinisch erstarrte, farblose, 1–2 mm dicke Schicht auf der Wolframunterlage, die Glas ritzt. Die Analyse einer allerdings sehr kleinen Menge (0.0199 g) ergab neben etwas unlöslichem Wolfram noch 84%  $\text{Be}_3\text{N}_2$ .

Bei nur wenig höherer Temperatur, 2240°, dissoziiert das Nitrid. Infolge der großen Legierungsfähigkeit des Berylliums ist es indes nicht gelungen, das Beryllium selbst in freiem Zustand nachzuweisen, sondern an der Stelle, wo das Nitridstückchen lag, findet man eine durch Hineinfressen des Berylliums entstandene Aushöhlung der Wolframunterlage, und mit verdünnten Säuren bekommt man nun aus dem zerkleinerten Wolframstück Wasserstoffentwicklung.

Die chemische Reaktionsfähigkeit des Berylliumnitrids ist derjenigen des Aluminiumnitrids in den meisten Punkten vergleichbar. An der gewöhnlichen Luft hält sich das Präparat recht gut, der Stickstoffgehalt änderte sich während sieben Monaten in einer mit Kork verschlossenen Flasche nicht.

Beim Kochen mit Wasser läßt sich eine langsame Ammoniakentwicklung feststellen; in 18 Stunden war etwa ein Viertel des Nitrids zersetzt.

Mit verdünnten Säuren reagiert Berylliumnitrid nach



viel rascher als Aluminiumnitrid; ebenso tritt die Zersetzung mit heißer konzentrierter Alkalilauge prompter und gründlicher ein als mit Aluminiumnitrid, wobei das entstehende Berylliumhydroxyd sich als Beryllat auflöst.

In einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas läßt sich in der Wärme Berylliumnitrid vollständig unter Bildung von Beryllium- und Ammoniumchlorid verflüchtigen; eine Anreicherung wie bei Aluminiumnitrid ist nicht zu erzielen.

#### **Berylliumkarbid und Stickstoff.**

Wir haben die graue Farbe unserer Berylliumnitridpräparate durch einen geringen Gehalt an Kohlenstoff erklärt; da bei der schmelzelektrolytischen Darstellung des Berylliums eine Kohlen-



anode verwendet wird, ist die Bildung von Berylliumkarbid möglich, und wenn sich das Karbid im Metall auflöst, so können kleine Mengen bei der gasvolumetrischen Gehaltsbestimmung übersehen werden, obschon ein Atom Beryllium als Metall ein doppelt so großes Gasvolum entwickelt, als wenn es als Karbid vorliegt<sup>1</sup>.

Es ist nun höchst auffällig wie das helle Berylliumpulver im Verlauf der Umwandlung in das Nitrid nicht rein weiß, sondern grau wird. Die Abscheidung des vorher nicht sichtbaren Kohlenstoffs im Verlauf der Nitridbildung ist nur verständlich unter Annahme einer Reaktion zwischen Karbid und Stickstoff nach



Auf dieselbe Hypothese führt die Beobachtung, daß das verwendete Metall sich in Säuren ohne Rückstand löst, während das daraus gewonnene graue Nitrid einen unlöslichen schwarzen Rückstand hinterläßt.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, stellten wir uns in Anlehnung an die Angaben von P. LEBEAU<sup>2</sup> möglichst hochprozentiges Berylliumkarbid her.

Ein Gemisch aus geglühtem Berylliumoxyd und dem halben Gewicht Zuckerkohle — die Gleichung  $2\text{BeO} + 3\text{C} = \text{Be}_2\text{C} + 2\text{CO}$  würde ein Gewichtsverhältnis 50.2 : 36 oder rund 3 : 2 verlangen, aber man muß der Flüchtigkeit des Berylliumoxyds Rechnung tragen — wird mit 5% Stärke und 15% Wasser durchgemischt, zu Zylindern gepreßt, getrocknet, geglüht und schließlich im elektrischen Vakuumofen im Graphitheizrohr unter Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre von 2 Atm. Druck 10—15 Min. lang auf 1930° erhitzt.<sup>3</sup> Man erzielt so in Form einer mehr oder weniger dicken Kruste schön kristallisiertes, aus ziegelroten regulären Oktaedern bestehendes, hartes, das Glas ritzendes Berylliumkarbid  $\text{Be}_2\text{C}$ , das bei der gasvolumetrischen Analyse (30%ige Kalilauge zersetzt in der Wärme in einer halben Stunde) Gehalte von 85—92% aufweist. Minderwertige Produkte lassen sich durch Behandeln mit heißer verdünnter Salzsäure anreichern, indem dabei allerdings ein Teil des Karbids verloren geht, dafür aber auch der überschüssige Kohlenstoff abgeschlemmt und Berylliumoxyd aufgelöst wird; das schwere ziegelrote Pulver wies einen Gehalt von 94.7%  $\text{Be}_2\text{C}$  auf und enthielt außerdem Berylliumoxyd und freien Kohlenstoff.

<sup>1</sup>  $\text{Be} + 2\text{HCl} = \text{BeCl}_2 + \text{H}_2$ ;  $\text{Be}_2\text{C} + 4\text{HCl} = 2\text{BeCl}_2 + \text{CH}_4$ .

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **121** (1895), 496.

<sup>3</sup> Unter 1700° tritt keine Reaktion auf; bei zu hoher Temperatur dagegen, bei 2100°, wird das Karbid zersetzt und man erhält schwarze, graphithaltige, nicht mehr harte Präparate.

Erhitzt man nun gepulvertes Berylliumkarbid im Nickelschiffchen in einem Nickelrohr im Stickstoffstrom auf 1250° oder im Ammoniakstrom auf 950—1000°, so nimmt das rotbraune Karbid Stickstoff auf und spaltet unter Schwarzfärbung Kohlenstoff ab, entsprechend der Reaktion



Die qualitative Untersuchung des schwarzen Gemisches ergibt nicht den geringsten Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines Cyanids oder Cyanamids, und die Gewichtsbeziehungen zwischen aufgenommenem Stickstoff und abgespaltenem Kohlenstoff entsprechen obiger Gleichung.

0.8077 g Karbid erfuhren bei 3stündiger Behandlung mit Ammoniak bei 950—1000° eine Gewichtsvermehrung um 0.0923 g auf 0.9000 g.

0.0965 g dieses Produktes wurden mit verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung des noch unveränderten Karbids gekocht, was 5—6 Stunden dauerte; darauf wurde der ungelöste Kohlenstoff im Goochtiiegel abfiltriert und nach dem Trocknen bei 130° gewogen. Das Filtrat diente zur Ammoniakbestimmung. Auf 0.0147 g freien Kohlenstoff ergaben sich so 0.0107 g Stickstoff. Die Kohlenstoffmenge ist nun zu vermindern um den ursprünglichen Gehalt des angewandten Karbids an freiem Kohlenstoff = 0.0086 g; die Stickstoffmenge ist zu vermindern um den ursprünglichen Stickstoffgehalt des Karbids = 0.0009 g. Die korrigierten Werte sind demnach 0.0061 g abgeschiedener C und 0.0098 g aufgenommener N; der Gleichung nach müßte der N-Aufnahme von 0.0098 g eine C-Abscheidung von 0.0063 g entsprechen.

Derartige Bestimmungen wurden nach weitergehender Umwandlung in das Nitrid mit demselben Ergebnis wiederholt.

Im Berylliumkarbid liegt also ein Karbid vor, das mit Stickstoff leicht reagiert, und zwar unter ganz ähnlichen Bedingungen wie das Metall selbst. Aber das Berylliumkarbid gibt nicht wie die „Acetylide“ von Calcium und Baryum Cyanide oder Cyanamide, sondern es wird in ganz einfacher Weise der Kohlenstoff durch Stickstoff verdrängt. Wir möchten — mit allem durch die Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse gebotenen Vorbehalt — daraus den Schluß ziehen, daß auch andere Methan liefernde Karbide („Methanide“) in derselben Weise mit Stickstoff reagieren.

#### **Berylliumnitrid aus Berylliumoxyd, Kohle und Stickstoff.**

Ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle im Verhältnis  $\text{BeO} : \text{C}$  wurde mit Wasser und Stärke angeteigt, zusammengepreßt, dann gröblich zerkleinert und geglüht. Das Material nahm bis 1650°



keinen Stickstoff auf; erst bei 20 Minuten dauerndem Erhitzen auf  $1680^{\circ}$  wurde aus einer Stickstoffatmosphäre eine deutlich nachweisbare Menge, etwa 1% des Gewichts der Mischung aufgenommen. Glatt verläuft aber die Reaktion bei  $1900^{\circ}$ , d. h. in der Nähe der Temperatur, wo die Karbidbildung rasch eintritt; nach 9 Minuten bei  $1900^{\circ}$  in einer Stickstoffatmosphäre enthielt das Produkt 40.2% Berylliumnitrid.

Auch kristallisiertes Berylliumkarbid reagiert bei  $1900^{\circ}$  ausnehmend glatt mit Stickstoff und verwandelt sich schon in 5 Minuten fast vollständig in Nitrid; ein so dargestelltes Präparat enthielt 34.8% N, entsprechend 68.6%  $\text{Be}_3\text{N}_2$ , während bei völliger Umwandlung 75.45%  $\text{Be}_3\text{N}_2$  neben 24.55% C entstehen müßten.

### Zusammenfassung.

1. Berylliummetall, über dessen Darstellung einige ergänzende Angaben gemacht werden, verflüchtigt sich bei  $1530^{\circ}$  in verdünntem Wasserstoff in 30 Minuten etwa zur Hälfte, und kondensiert sich wieder in glänzenden Tröpfchen oder Kriställchen.

2. Berylliummetall nimmt bei  $1000$ — $1100^{\circ}$  Stickstoff auf unter Bildung von Berylliumnitrid,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ .

3. Die Nitridbildung verläuft infolge der großen Empfindlichkeit des Berylliums gegen Sauerstoff glatter bei Anwendung von Ammoniak, das bei der Reaktionstemperatur  $1000^{\circ}$  größtenteils zerfallen ist.

4. Berylliumnitrid schmilzt bei raschem Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre bei  $2200^{\circ}$ , und erstarrt dann kristallinisch.

5. Berylliumnitrid wird durch siedendes Wasser, durch verdünnte Säuren und durch konzentrierte Alkalilaugen rascher angegriffen als Aluminiumnitrid.

6. Berylliumkarbid reagiert fast genau wie Berylliummetall bei etwa  $1250^{\circ}$  mit Stickstoff, bei  $950$ — $1000^{\circ}$  mit Ammoniak unter Bildung von Berylliumnitrid und Abscheidung von Kohlenstoff.

7. Ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle nimmt Stickstoff auf, und zwar glatt bei  $1900^{\circ}$ , d. h. bei der Temperatur, bei welcher Berylliumkarbid rasch entsteht.

8. Beryllium bildet keine Verbindungen, die Stickstoff und Wasserstoff zugleich enthalten, und Berylliumkarbid nimmt nur unter Abscheidung der äquivalenten Menge von Kohlenstoff Stickstoff auf.

*Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt. Mai 1915.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1915,

---



## Über die Koexistenz von Phasen, welche verschiedenen Drucken unterworfen sind.

Von RUD. WEGSCHEIDER.

In einer vor kurzem erschienenen, mir erst jetzt bekannt gewordenen Abhandlung<sup>1</sup> behandelt NIGGLI u. a. den Einfluß der Pressung einer Phase auf heterogene Gleichgewichte. Dies gibt mir Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß Formeln, die den einschlägigen NIGGLISchen Formeln (Gl. 18, 23) entsprechen, sich in sehr einfacher Weise aus der von mir<sup>2</sup> gegebenen Darstellung des Einflusses ungleichförmigen Druckes auf die Gleichgewichtskonstanten ergeben. Man braucht nur die in meinen Gleichungen 2 und 3 gegebenen partiellen Differenzialquotienten unter Berücksichtigung der Gleichung 1 aneinanderzufügen. Da die NIGGLISche Gleichung 18 ohnedies nur den bekannten Einfluß der Änderung des Gesamtdruckes und der Pressung auf den Schmelzpunkt darstellt, will ich dies bezüglich der Gleichung 23 zeigen. Ist der Druck in der flüssigen Phase  $P$ , in der festen  $P' = P + \pi$ , wo  $\pi$  der Überdruck in der festen Phase, ferner  $\alpha$  der Molenbruch des Gelösten in der Lösung,  $\Delta$  (entsprechend  $-L$  bei NIGGLI) die molekulare Lösungswärme des festen Stoffs in der gesättigten Lösung unter den vorgeschriebenen Drucken,  $v_s$  das Molvolum des festen Stoffs unter dem Druck  $P'$ ,  $\Delta V$  die Volumvermehrung des ganzen Systems beim Übertritt von einem Mol des festen Stoffs in die Lösung unter den Versuchsbedingungen, so hat man für das totale Differenzial der Gleichgewichtskonstante  $K$

$$d \ln K = d \ln \alpha = - \frac{\Delta dT}{RT^2} - \frac{(\Delta V + v_s)}{RT} dP + \frac{v_s}{RT} dP' = - \frac{\Delta}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP + \frac{v_s}{RT} d\pi.$$

Hieraus ergeben sich dieselben Schlüsse, die NIGGLI gezogen hat (Gleichung 24—28), nur mit dem Unterschied, daß die Gleichung

<sup>1</sup> Z. anorg. Ch. 91 (1915), 107.

<sup>2</sup> Z. phys. Chem. 79 (1912), 239.

chungen, welche die Konzentration der Lösung enthalten, eine andere Form annehmen.

Die Ableitung von NIGGLI ist allgemeiner, weil sie nicht wie die meine Phasen voraussetzt, die entweder nur aus einer Molekelart bestehen oder verdünnte Lösungen oder Gase sind. Dafür hat sie den Nachteil, daß in ihr Differenzialquotienten der Potentiale der Bestandteile auftreten, deren Wert nicht allgemein angebar ist. Da die Gesetze der verdünnten Lösungen in der Regel näherungsweise auch noch für mäßig konzentrierte gelten, wird in vielen Fällen die Benutzung der Gesetze der verdünnten Lösungen auch für konzentrierte Lösungen vorteilhaft sein, da dann in den Formeln nur Größen auftreten, welche verhältnismäßig leicht bestimmt werden können.

Wien I, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1915.